THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Brigitte CHEVALIER-SEITE
Ingénieur E.S.C.I.L.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE METATHESE DES OLEFINES FONCTIONNELLES

Soutenue le 25 novembre 1982 devant la Commission d'Examen

MM. J.F. NORMANT — *Président*
F. COUSSEMANT, *D. CUZIN*, *Y. CHAUVIN* — *Examinateurs*

UNIV. LIBRARY LEIDEN

Réf. I.F.P. 31 294

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Brigitte CHEVALIER-SEITE
Ingénieur E.S.C.I.L.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE METATHESE DES OLEFINES FONCTIONNELLES

Soutenue le 25 novembre 1982 devant la Commission d'Examen

MM. J.F. NORMANT — *Président*
F. COUSSEMANT, *D. CUZIN*, *Y. CHAUVIN* — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0026

A mes Parents

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur J.F NORMANT pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse et la présidence de ce Jury.

Que Monsieur F. COUSSEMANT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris soit vivement remercié de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, ainsi que de sa participation au Jury de cette thèse.

Je prie Messieurs Y. CHAUVIN et D. CUZIN de trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour leur participation au Jury, et qu'ils soient également remerciés, ainsi que Monsieur D. COMMEREUC, pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigués et qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Que mes camarades de laboratoire, et plus particulièrement Monsieur N. LE QUAN, reçoivent ma plus vive gratitude pour leur aide et la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

La présente recherche a été effectuée dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCIAIS DU PETROLE et je tiens à exprimer mes sincères remerciements à cet organisme.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le soutien financier de la Société ATO Chimie à qui nous exprimons notre gratitude.

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude des réactions de métathèse des oléfines fonctionnelles.

Dans une première partie nous examinons le comportement des principaux systèmes catalytiques de métathèse des oléfines tant simples que fonctionnelles, vis à vis des fonctions et notamment des fonctions oxygénées (aldéhydes et cétones) ; nous insisterons ici plus particulièrement sur le cas de la dé-oxygénation du benzaldéhyde.

La seconde partie de ce travail concerne la mise au point d'un système catalytique hétérogène pour la métathèse de l'undécylénate de Méthyle.

L'ensemble de cette étude a pour but de mieux cerner les phénomènes complexes de désactivation de la plupart des systèmes catalytiques vis à vis des oléfines fonctionnelles et elle s'étend à la fois à la catalyse homogène et à la catalyse hétérogène.

Avant de commencer notre étude nous tentons dans une introduction bibliographique de faire le point et de répertorier les différents phénomènes mentionnés dans la littérature qui pourraient être à l'origine de la désactivation.

INTRODUCTION

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I - LA METATHESE DES OLEFINES SIMPLES

I.1. Généralités

Soumises à l'action de certains complexes des métaux de transition, les oléfines sont susceptibles de subir une réaction d'alkylidénolyse conduisant à la coupure de la double liaison carbone - carbone, et à la redistribution des groupements alkylidènes.

Selon l'oléfine, la réaction conduit aux transformations suivantes :

- dans le cas des oléfines acycliques, à une réaction de disproportion dite de métathèse :

$$2R_1CH = CHR_2 \rightleftharpoons R_1CH = CHR_1 + R_2CH = CHR_2$$

- dans le cas des oléfines cycliques, à une polymérisation avec formation de polyalcénylènes :

$$p \left(\begin{matrix} (CH_2)_n \\ CH = CH \end{matrix} \right) \rightleftharpoons \left[CH \leftarrow CH_2 \rightarrow_n CH \right]_p$$

- dans le cas d'un mélange d'oléfines cycliques et acycliques, à une télomérisation (l'oléfine acyclique jouant le rôle de télogène et l'oléfine cyclique celui de taxogène) :

$$\underset{\text{(excès)}}{R_1CH = CHR_1} + \left(\begin{matrix} (CH_2)_n \\ CH = CH \end{matrix} \right) \longrightarrow R_1CH \left[CH - (CH_2)_n \right) CH \left] = CHR_1 \right.$$

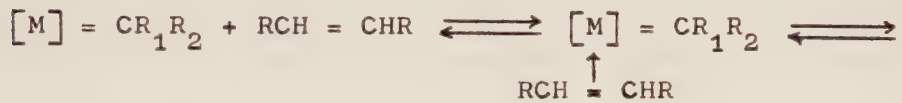
Ces réactions présentent des caractéristiques communes qu'il est intéressant de souligner :

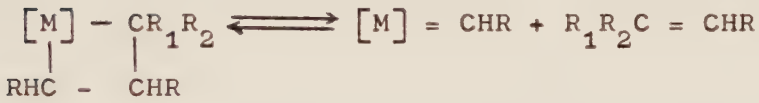
./.

- conservation du nombre et de la nature des liaisons chimiques ; de ce fait le terme enthalpique de la transformation est faible, voire nul (à la variation près de l'éventuelle tension des cycles). La répartition des produits est principalement régie par le terme entropique, c'est-à-dire qu'on observe une répartition statistique des produits ;

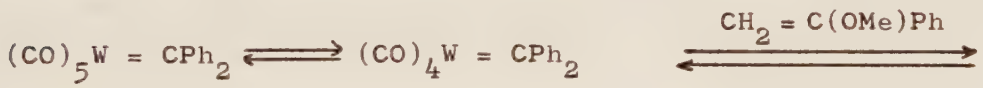
- une réversibilité quasi parfaite ; par le jeu des concentrations (dilution, élimination d'un des composants au fur et à mesure de sa formation) il est possible de favoriser un ou plusieurs produits avec une grande sélectivité ;

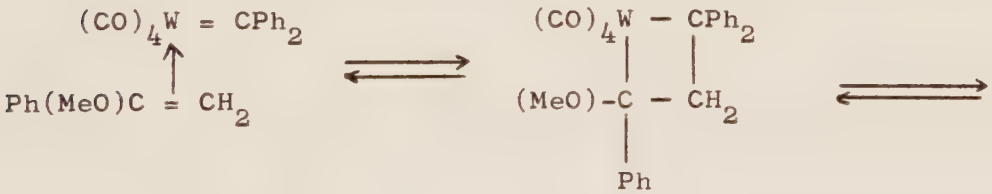
- un mécanisme qui procède par interconversion de complexes métalliques portant à la fois un ligand carbénique et une oléfine, via un métallocyclobutane :

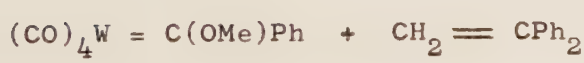




Ce mécanisme a été étayé par CASEY (1) qui a montré qu'un métallocarbène du tungstène peut réagir avec une oléfine pour donner naissance à une nouvelle oléfine et à un nouveau complexe carbènique :







ce qui constitue en fait le modèle de l'étape clé du mécanisme.

./.

Cependant, si on se fait actuellement une idée assez précise de la nature des intermédiaires réactionnels, l'environnement du centre actif (degré d'oxydation, coordinance) reste moins bien connu. De même, l'origine du premier carbène est souvent mal élucidée.

I.2. Systèmes catalytiques de métathèse des oléfines simples

Les réactions de métathèse des oléfines simples qui peuvent être menées de façon très similaire en phase homogène ou en phase hétérogène, sont catalysées par bon nombre de métaux de transition et parmi les plus réactifs on peut citer : le tungstène, le molybdène, le rhénium, mais aussi le ruthénium, le titane, le tantale ...

Derrière cette grande généralité, se révèlent parfois des spécificités assez étroites entre certains métaux, leur environnement et la structure de l'oléfine.

a) Les systèmes catalytiques hétérogènes

Ils sont obtenus par dépôt de sels, d'oxydes ou de carbonyles des différents métaux de transition sur des supports réfractaires tels que l'alumine ou la silice, puis activés thermiquement sous courant d'air sec ou de gaz inerte.

Ces systèmes catalytiques sont généralement employés dans des conditions de température et de pression assez élevées.

La composition, la préparation, l'activation, la régénération et l'empoisonnement de ces systèmes sont propres à chaque métal, à chaque type de support, ainsi qu'au type d'oléfine traitée.

Des informations détaillées concernant ces systèmes sont données par BAILEY (2) et BANKS (3).

./.

b) Les systèmes de "type Ziegler"

Homogènes ou microhétérogènes, ces systèmes résultent de l'interaction d'un sel du métal de transition (halogénure, oxyhalogénure, substitué carbonyle ...) avec :

- un organométallique alcoylant (sans hydrogène sur le carbone en β du métal) ou réducteur (hydrogène en β) tels que les lithiens (4), les stanniques (5) ou encore un hydrure métallique tel que $AlLiH_4$ ou TiH_4 (6) ;

- un acide de Lewis du type acide "dur" ($AlCl_3$, $TiCl_4$, ...) (7) ;

- un composé possédant simultanément les deux fonctions (ex. $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$ ...) (8).

Le second élément est souvent considéré comme le co-catalyseur.

Certains systèmes comportent un troisième élément, le plus souvent oxygéné (EtOH, Et_2O, O_2 ...). C'est ainsi que dans le cas du tungstène, on est conduit à admettre que l'addition d'oxygène (ou d'un composé oxygéné) provoque la formation de liaisons W = O ou W-O- qui auraient pour effet d'accroître de façon appréciable l'activité des systèmes catalytiques.

La présence d'un ligand halogéné peut également se révéler nécessaire ; ainsi $W(OMe)_6$ en absence de co-catalyseur halogéné est inactif, alors que $W(OMe)_6/AlEtCl_2$ est un complexe très actif.

c) Les systèmes homogènes supportés

Ce sont des systèmes dérivés des deux techniques précédentes. Certains complexes solubles, habituellement utilisés en solution, peuvent être déposés sur des supports puis activés par un organométallique ou un acide de LEWIS.

./.

d) Systèmes catalytiques définis

Par opposition aux systèmes précédents pour lesquels l'espèce active résulte de l'interaction de plusieurs composés et ne peut être précisée, certains complexes définis tout au moins dans la première étape de la réaction, sont susceptibles de catalyser la métathèse (1, 9).

II - LA METATHESE DES OLEFINES FONCTIONNELLES

II.1. Généralités

Le champ ouvert par la réaction de métathèse aux applications synthétiques s'est considérablement élargi lorsqu'il a été possible de l'étendre à des composés insaturés, porteurs de fonctions diverses (esters, nitriles, cétones ...) pour conduire à des composés difonctionnels très recherchés :

$$2\ RCH = CH - (CH_2)_n X \rightleftharpoons X(CH_2)_n - CH = CH - (CH_2)_n X + RCH = CHR$$

C'est ainsi que BOELHOUWER dès 1973 (10) montra qu'il était possible de métathétiser des esters d'acide gras, sur des systèmes du type $WCl_6/SnMe_4$.

Cependant si l'activité des catalyseurs de métathèse atteint des valeurs "industrielles" dans le cas des oléfines simples (nombre de rotation voisin de 10^6), il n'en est pas de même dans le cas des oléfines fonctionnelles pour lesquelles les activités sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur.

Il semble donc important de déterminer l'origine de cette diminution d'activité, dans l'espoir de pouvoir ensuite définir les conditions auxquelles doivent répondre les formules catalytiques.

Il faut rappeler que la métathèse n'est pas la première réaction catalysée par des complexes organométalliques initialement

./.

limitée aux oléfines et dont on ait cherché à étendre le domaine aux composés polaires insaturés. En effet, dès la découverte des catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation stéréospécifique des oléfines-α (du type $TiCl_3$-$AlEt_3$) des tentatives ont été effectuées dans le but de les appliquer à la polymérisation de monomères polaires "classiques", espérant ainsi induire une stéréospécificité dans l'enchaînement des carbones asymétriques (11). C'est ainsi que les monomères acryliques (acrylates, méthacrylates, acrylonitriles ...) ou vyniliques (acétates, chlorures, éthers, pyridine, ...) ont été soumis à des catalyseurs à base de titane ou de vanadium ; les résultats qui ont été obtenus ne sont souvent pas directement exploitables car ces monomères ont souvent une réactivité radicalaire, anionique ou cationique élevée et les mélanges Ziegler utilisés comportent la plupart du temps les éléments susceptibles de générer de telles espèces.

On est conduit à admettre que seuls les polymères stéréospécifiques (cristallins) ont été effectivement obtenus par un mécanisme "anionique coordiné", c'est-à-dire mettant en oeuvre une liaison métal de transition - carbone.

Les résultats obtenus ont été résumés et analysés par J. BOOR qui admet que plus le composé polaire peut s'assimiler à une oléfine, plus grande est la chance de le voir se polymériser par le mécanisme "anionique coordiné" et ce critère peut être atteint :

- en isolant la double liaison de l'hétéroatome par des unités méthylènes ;
- en accroissant l'encombrement stérique autour de l'hétéroatome ;
- en diminuant le caractère donneur de l'hétéroatome ;
- en utilisant des catalyseurs dont les éléments ne réagissent pas avec l'hétéroatome ;
- en diminuant la réactivité du centre actif vis-à-vis de l'hétéroatome par complexation avec un donneur approprié.

On retrouve dans les tentatives effectuées pour catalyser la métathèse des oléfines fonctionnelles, les mêmes règles qui ont guidé les recherches dans la polymérisation stéréospécifique. Mais le problème est dans ce cas un peu simplifié, puisque la catalyse de métathèse est spécifique aux métaux de transition et que ni les radicaux, les carbanions ou les carbocations viennent interférer avec la réaction.

Dans le cas de la réaction de métathèse, la diminution d'activité des systèmes catalytiques vis-à-vis des oléfines fonctionnelles peut a priori être attribuée à différents types de phénomènes :

./.

* Une incompatibilité entre la fonction portée par l'oléfine et le système catalytique

La première idée qui vient à l'esprit est qu'il peut y avoir incompatibilité entre le système catalytiquement actif et la fonction.

L'hétéroatome présent dans le milieu réactionnel peut détruire le système en réagissant avec un élément clé du système catalytique ou encore avec un des éléments d'environnement du métal, élément indispensable à la stabilité de la forme active.

En effet, si on regarde les systèmes les plus actifs en métathèse des oléfines simples, on s'aperçoit qu'ils comportent souvent un co-catalyseur(acide de LEWIS) la plupart du temps susceptible d'interagir avec les fonctions. L'acide de LEWIS ainsi bloqué par la fonction ne peut plus jouer son rôle de co-catalyseur.

* Une désactivation de la double liaison par un hétéroatome

La réactivité de la double liaison oléfinique vis-à-vis d'un système catalytique peut se trouver considérablement diminuée par la présence sur la molécule d'un groupement fonctionnel à caractère donneur ou accepteur.

Cette modification de réactivité peut être influencée par différents facteurs :

- la distance entre le groupement fonctionnel et la double liaison ; par exemple des positions vinyliques ou allyliques ;
- l'encombrement stérique du groupement fonctionnel ;
- la nature de l'hétéroatome (oxygène, azote ou soufre) et même du type de liaison dans laquelle il se trouve engagé (différence de comportement entre une cétone et un éther, une amine et une imine).

Or, comme on l'a vu précédemment, la complexation de l'oléfine sur le centre actif est une étape clé de la réaction de métathèse. En jouant sur la réactivité de la double liaison, on peut modifier tout le mécanisme.

Ces phénomènes ne peuvent toutefois à eux seuls expliquer la perte d'activité de la plupart des oléfines vis-à-vis des systèmes catalytiques.

./.

* Une interaction de l'intermédiaire réactionnel et de la fonction

L'oléfine fonctionnelle peut dans certains cas réagir avec le système catalytique pour donner naissance à d'autres réactions que celle de métathèse.

Ces phénomènes sont particulièrement intéressants car il s'agit de phénomènes non destructifs du centre actif et, de leur étude, on peut envisager une meilleure compréhension de l'interaction du centre actif et de la fonction.

Dans ce troisième type d'interaction, il y a en quelque sorte compétition de complexation entre la double liaison oléfinique et le groupement fonctionnel pour le centre actif ou pour un intermédiaire réactionnel (carbène - métallocycle).

L'existence simultanée de tous ces phénomènes est sans doute à l'origine de la grande spécificité qu'on observe parfois entre un système catalytique et un composé insaturé fonctionnel donné.

Si bien qu'en métathèse des fonctionnels on peut dire que chaque oléfine est un cas particulier et qu'il n'existe pas de système compatible avec toutes les fonctions.

Avant d'analyser plus en détail les types d'incompatibilités pouvant exister entre catalyseurs et composés polaires oléfiniques, nous énumèrerons les classes de catalyseurs les plus couramment utilisés pour la métathèse.

II.2. Systèmes catalytiques de métathèse des oléfines fonctionnelles

La plupart des systèmes décrits pour les oléfines simples ont été essayés en métathèse des oléfines fonctionnelles et si les catalyseurs hétérogènes classiques se sont révélés la plupart du temps inactifs, l'activité d'un certain nombre de systèmes homogènes a pu être mise en évidence.

./.

Ce sont :

- WCl_6 / $SnMe_4$ (premier système décrit)
- WCl_6;$MoCl_5$;$W(CO)_6$;$Mo(OEt)_3Cl_3$ / $Al_2Me_3Cl_3$
- WCl_6;$MoCl_5$;$ReCl_5$ / BEt_3 ; $SiEt_3H$; TiH_4
- $WOCl_4$ / Cp_2TiMe_2
- $W(CO)_nL_{6-n}$ / $AlEtCl_2$

ainsi qu'un système hétérogène activé :

- Re_2O_7-(Al_2O_3) / CCl_4-$SnMe_4$

L'activité de ces systèmes reste en général faible ; le nombre de rotation est presque toujours inférieur à 100 et voire même à 10, avoisinant parfois la stoechiométrie oléfine / substrat.

Et c'est dans la nature même des systèmes catalytiques que l'on peut trouver une première explication à leur faible et même à leur absence de réactivité vis-à-vis des oléfines fonctionnelles.

II.3. Nature des interactions pouvant exister entre les groupements polaires et un catalyseur de métathèse

a) incompatibilité entre le système catalytique et la fonction

On observe tout d'abord que les systèmes catalytiques actifs en métathèse des fonctionnels ne comportent pas la plupart du temps d'acide de LEWIS, et on peut faire l'hypothèse que ceux qui en comportent ont vu leur acidité considérablement diminuée par une interaction avec le groupement fonctionnel jouant le rôle de base.

Une étude détaillée en ce domaine de la littérature, permet de confirmer cette hypothèse.

./.

. Ainsi selon BASSET, la présence d'un groupement donneur d'électrons (groupement amine par exemple) sur une chaîne oléfinique n'inhiberait pas la réaction de métathèse s'il n'y avait interaction de la fonction avec l'acide de LEWIS, employé en général comme co-catalyseur.

L'allylamine et la N,N-diméthylallylamine inactives vis-à-vis des systèmes catalytiques contenant un acide de LEWIS ont pu être métathétisées sous forme de sels d'ammonium quaternaires pour conduire au composé difonctionnel avec un rendement supérieur à celui de l'amine (12, 13).

Cette quaternisation de l'azote qui atténue le caractère basique de la fonction, présente en outre l'avantage d'encombrer stériquement la fonction et donc de la rendre moins accessible.

Si l'interaction Acide - Base est à l'origine de la faible réactivité des amines oléfiniques vis-à-vis des systèmes contenant un acide de LEWIS, cette interaction n'explique pas tout, puisque l'activité de tels systèmes vis-à-vis des halohydrates ou des sels d'ammonium quaternaires reste faible.

Il semble d'autre part que les amines oléfiniques internes soient moins réactives que les amines oléfiniques à double liaison terminale et que la meilleure réactivité soit obtenue lorsque trois groupements méthylènes séparent la fonction et la double liaison.

Une étude systématique récente (14) de la métathèse des amines insaturées du type $(CH_2) = CH - (CH_2)_n\ NR_1R_2$ par le système catalytique $W(CO)_5L$-$AlEtCl_2$-O_2 pour des rapports : oléfine / W / Al / O_2 = 10 / 1 / 40 / 30 a conduit à suggérer un mécanisme de désactivation du catalyseur. Comme il était difficile de relier la réactivité des oléfines à la basicité exprimée par le pK des amines, l'existence de deux équilibres concurrents a été postulée :

$$CH_2 = CH - CH_2 - NR_2 + AlEtCl_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH - CH_2R_2N : AlEtCl_2$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - NR_2 + W = CHR' \rightleftharpoons CH_2 = CH - CH_2R_2N : \begin{matrix} CHR' \\ \| \\ W \end{matrix}$$

Il a été observé que la complexation de l'amine sous forme d'ammonium quaternaire augmente la réactivité de la double liaison.

./.

Il faut noter que, dans ces expériences, le rapport $\frac{\text{acide de LEWIS}}{\text{oléfine fonctionnelle}}$ est plus que suffisant pour complexer la totalité de l'amine. Ce qu'on peut rapprocher des travaux de SOLF et HERMANN (15) selon lesquels il est possible de copolymériser les oléfines-α avec les acrylates en masquant ces derniers par un acide de LEWIS, la stabilité du complexe ainsi formé allant dans l'ordre :

$$AlR_3 < AlR_2Cl < AlRCl_2 < AlCl_3$$

Il est ainsi possible, à l'aide du système $VOCl_3/Al_2Et_3Cl_3$ d'obtenir des co-polymères contenant de 20 à 40 % en poids d'ester, la complexation de la fonction ester par un organoaluminique s'accompagnant par ailleurs d'une désactivation de la liaison Al - C (l'éthylation de l'acrylate par $AlEt_3$ ne se fait qu'en excès d'organométallique : $\left(\frac{AlEt_3}{\text{acrylate}} > 2\right)$ (16).

En outre cette complexation conduit à un accroissement du caractère électrophile de la double liaison des dérivés acryliques qui voient ainsi leur réactivité modifiée.

Enfin, on a observé depuis longtemps que les traces d'acide du type de BRONSTED constituaient un poison pour les systèmes catalytiques contenant un acide de LEWIS. Ceci est à rapprocher du fait que les oléfines porteuses de fonctions comportant un hydrogène mobile (acide, mais aussi alcool...) ne sont pas métathétisées par ces catalyseurs ; on peut supposer dans ce cas, une protolyse des acides de LEWIS.

D'autre part, le composé fonctionnel est susceptible de réagir avec le composé du tungstène précurseur du catalyseur. Ainsi les éthers allyliques réagissent avec WCl_6 pour conduire au composé $[Cl_2W(OR)_3]_2$ inactif en métathèse (17).

b) désactivation de la double liaison par un hétéroatome

Le mécanisme de métathèse suppose la complexation de l'oléfine sur le centre actif. L'introduction d'un groupement fonctionnel sur la chaîne carbonée oléfinique modifie la réactivité de la double liaison et par suite l'étape de complexation de l'oléfine sur le centre actif.

./.

Ces phénomènes d'induction, voire de conjugaison ou encore d'encombrement stérique, sont des phénomènes connus en chimie organique et ont déjà fait l'objet de très nombreuses études en métathèse des fonctionnels.

L'effet de désactivation de la double liaison par un groupement accepteur ou un groupement donneur a été particulièrement étudié dans le cas de la métathèse des esters insaturés par le système catalytique $WCl_6/SnMe_4$ (18).

Groupement accepteur

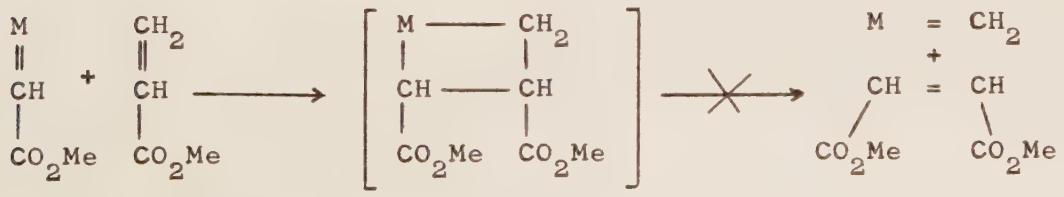
Dans le cas d'un composé de formule générale $RCH = CH - (CH_2)_n - COOMe$ pour un rapport $\frac{\text{oléfine}}{W}$ voisin de 50, on observe les résultats suivants :

Valeur de n	Conversion % R = H	Conversion % R = Me
0	0	traces
1	45	24
2	50	
7	50	

L'effet désactivant du groupement ester semble évident ; on peut compenser l'effet accepteur en partie par l'addition de groupements méthyles sur la double liaison.

Ainsi, pour $MeCH = \overset{Me}{\overset{|}{C}} - CO_2Me$, et dans les mêmes conditions expérimentales, la conversion est de 4 %, ce qui est tout à fait appréciable si on tient compte de l'accroissement considérable de l'encombrement stérique qui exerce un rôle très défavorable dans la métathèse des oléfines simples.

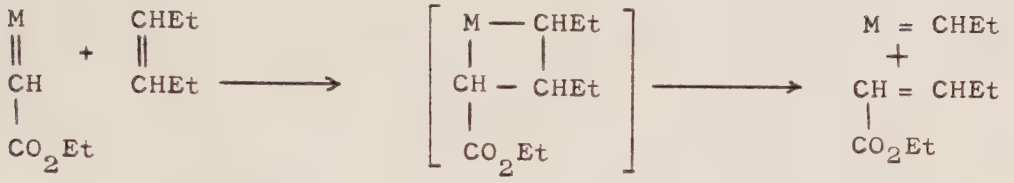
Il faut cependant souligner qu'il est possible de cométathétiser l'acrylate de méthyle avec l'hexène-3 (rendement : 5 %). Ceci conduit à penser que l'effet désactivant s'exerce à la fois sur le carbène et l'oléfine ou au niveau du métallocycle :



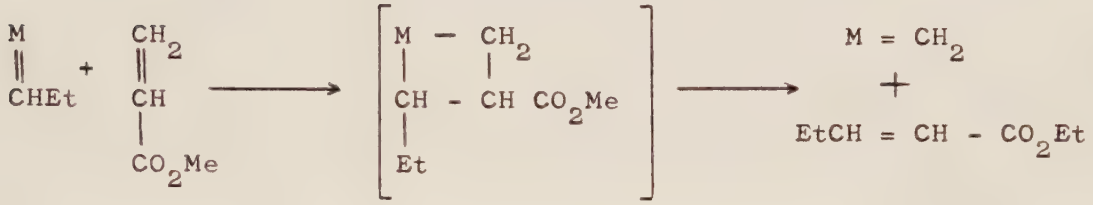
(ici les groupements accepteurs se trouvent sur le métallocyle).

./.

alors que la réaction croisée est possible :



ou



Il faut souligner au passage l'effet sélectivant d'un groupement ester sur la métathèse des oléfines simples qui, avec le même système catalytique conduit à des isomérisations importantes.

Groupement donneur

Les acétates de formule générale : $AcO-(CH_2)_n-CH=CH_2$, conduisent, pour un rapport oléfine/W voisin de 10, aux résultats suivants (19, 20) :

Valeur de n	Conversion %
0	2
1	1
2	44
3	45

Des observations analogues ont été faites dans le cas des éthers insaturés de formule générale $CH_2=CH-(CH_2)_n-OMe$ et pour un rapport éther/W voisin de 10 (21) :

./.

Valeur de n	Conversion %
0	0
1	0
2	41
3	90
9	98

Là aussi les doubles liaisons vinyliques ou allyliques ne réagissent pas. Cependant le triméthylsilylallyléther peut être métathétisé ce qui a été attribué à l'effet masquant du groupe triméthylsilyl, plutôt qu'à un effet désactivant d'un groupement donneur ; il faut probablement invoquer la possibilité d'une coupure des dérivés vinyliques ou allyliques par le tungstène avec formation d'un complexe stable, par exemple :

En effet, le système catalytique hétérogène Re_2O_7-CCl_4-$SnMe_4$ métathétise l'acétate d'allyle et l'éthylallyléther (22) avec une conversion respective de 17 % et 40 % (dans les mêmes conditions le bromure d'allyle est transformé à 50 %). De même les allylamines du type CH_2=CH-CH_2-NR_2 sont métathétisées (pour une nature assez précise de R) par le système $W(CO)_5L$/AlEtCl2/O2.

c) interaction entre l'intermédiaire réactionnel (le métallocarbène) et la fonction

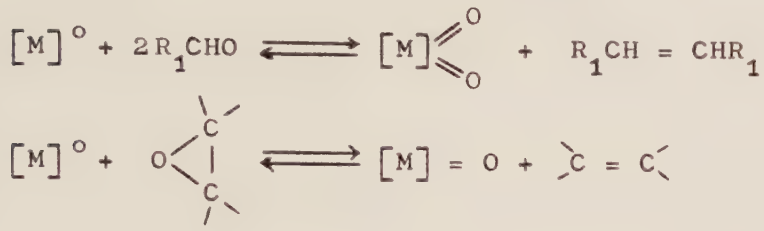
On peut également penser que la fonction se fixe directement sur le métal ou interagit sur un intermédiaire clé de la réaction bloquant ainsi le processus catalytique de métathèse sans pour autant modifier ou détruire la nature du système catalytique et pour donner naissance dans certains cas à d'autres réactions.

On sait que les métallocarbènes des métaux de transition, tels que ceux découverts par E.O. FISHER réagissent en présence d'oxygène pour conduire à des composés organiques et inorganiques de type "oxo" :

$$M = CR_1R_2 + O_2 \longrightarrow M = O + O = CR_1R_2$$

./.

De même certains métaux de transition à bas degré d'oxydation réagissent avec les aldéhydes ou les cétones pour conduire là encore, à un composé organique et à un composé oxo inorganique (23, 24) :



ce qui n'est pas sans rappeler les réactions des ylures du phosphore avec les aldéhydes (réaction de WITTIG).

A l'inverse, certains complexes oxo des métaux de transition sont réduits par des substrats organiques :

ou peuvent participer à des échanges :

Ces observations nous permettent de penser que des interactions de nature analogue sont à l'origine de l'inhibition des catalyseurs en présence de composés fonctionnels oxygénés.

Avant d'étudier plus avant ces interactions, nous allons rappeler sous forme de tableaux les principaux systèmes catalytiques actifs en métathèse des oléfines fonctionnelles.

./.

ESTERS D'ACIDES OU D'ALCOOLS INSATURES - ETHERS ET CETONES INSATURES

Catalyseur : WCl_6 (ou $WOCl_4$) - SnR_4

Esters d'acides insaturés			Références
Oléate de méthyle	Conv. 50 %	Sélec. 98 %	
Elaïdate de méthyle	id.	id.	
Eruçate de méthyle	id.	id.	
Undécénoate de méthyle	98 %	id.	
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CO_2Me$	50 %	95 %	
$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2Me$	45 %	90 %	
$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CO_2Me$	24 %	95 %	
$CH_3 - CH = CH - CO_2Me$	trace	id.	10
$CH_3 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle C}{|}} - CO_2Me$	4 %	id.	18, 25, 45
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CO_2Me$	41 %		
$CH_2 = CH - (CH_2)_6 - CO_2Me$	40 %		19
Linoléate de méthyle	84 %		
Linolénate de méthyle	95 %		26, 32
Corps gras naturels (triglycérides et dérivés)			27, 25, 28, 29, 30, 31.
Lactones : ambrettolide	Polymère (masse moléculaire : 95.000)		34

./.

Co-réaction d'oléfines acycliques et d'esters d'acides insaturés			Références
Oléate de méthyle + hexène-2	Conv. 56 et 63 %		
$CH_2 = CH (CH_2)_2 - CO_2Me$ + id.	58 et 20 %		
$CH_2 = CH (CH_2)_3 - CO_2Me$ + id.	13 et 22 %		
Oléate de méthyle + hexène-3	70 %	Sélec. 98 %	
$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2Me$ + id.	45 %	85 %	
$CH_2 = C(Me) - CO_2Me$ + id.	40 %	92 %	
id. + butène-2	40 %	90 %	
id. + octène-4	35 %	92 %	18
Oléate de méthyle + éthylène	80 %	68 %	35
Co-réaction d'oléfines cycliques et d'esters d'acides insaturés			
$CH_2 = CH (CH_2)_2 CO_2Et$ + cyclooctène	77 et 69 %		33
$CH_2 = CH (CH_2)_3 CO_2Me$ + id.	14 et 10 %		36
Hexène-3-dioate de méthyle + cyclooctadiène-1,5	Polymère difonctionnel (m.m. 3.000)		37
Lactone insaturée (ambretollide) + cyclopentène, cyclooctène, cyclooctadiène-1,5	Polymères (m.m. ~ 100.000)		34
Esters d'alcools insaturés (et co-réaction avec les oléfines)			
$CH_2 = CH - (CH_2)_8 - OAc$	Conv. 35 %	Sélec. 90 %	19
$CH_2 = CH - (CH_2)_n - OAc$ n = 2, 3, 8.	45 %	95 %	
et co-réaction avec les oléfines			
n = 2 + hexène-3	48 %	36 %	
n = 3 + id.	58 %	37 %	
id. + octène-4	44 %	32 %	
n = 8 + id.	48 %	36 %	20

./.

		Références
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - OAc$ + hexène-2	Conv. 76 et 30 %	
$CH_2 = CH - (CH_2)_3 - OAc$ + id.	84 et 32 %	
$CH_2 = CH - (CH_2)_4 - OAc$ + id.	40 et 18 %	33
id. + cyclooctène	100 et 74 %	
<u>Esters de cycloléfines</u>		
du type	Polymères de masse moléculaire élevée	38
<u>Ethers</u>		
$CH_2 = CH - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_3\ CH_3$	Rendement : 41 %	
$CH_3 - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_3\ CH_3$	35 %	
$CH_2 = CH - (CH_2)_9 - O - (CH_2)_3\ CH_3$	98 %	21

<u>Catalyseur</u> : WCl_6 (ou $WOCl_4$) - Cp_2TiMe_2

Oléate d'éthyle	Rendement : 43 %	39, 45

<u>Catalyseur</u> : WCl_6 (et divers composés de W et Mo) - BR_3

Oléate de méthyle	Rendement : 20 %	
Undécènoate de méthyle	45 %	
Acétate d'octadécène-9 yle	15 %	40, 41

./.

Catalyseur : WCl_6 (ou $MOCl_5$ et dérivés) - $Al_2R_xCl_{6-x}$

Oléate de méthyle	Rendement : 50 %	45
Acétate d'oléyle	35 %	
Undécènoate de méthyle	35 %	
$CH_2 = CH - (CH_2)_2 - \overset{O}{\overset{\|\|}{C} } - CH_3$	10 %	42, 33

Catalyseur : Re_2O_7/Al_2O_3 - SnR_4

$CH_2 = CH - (CH_2)_2 - CO_2Me$	Conv. 51 %	Sélec. 100 %	43
$AcO - CH_2 - CH = CH_2$	17 %	96 %	
$Ac - (CH_2)_2 - CH = CH_2$	35 %	97 %	22
Oléate de méthyle + éthylène	75 %		35
Huiles végétales			
Ether diallylique	Dihydrofuranne		
Allylhomoalkyléther	Dihydropyranne		44

./.

NITRILES ET AMINES

Catalyseur : WCl_6 - $SnMe_4$

		Références
$CH_2 = CH (CH_2)_n CN$ + heptène-3		
n = 1	52 % de co-métathèse	
n = 2	65 % "	
n = 3	14 % "	45

Catalyseur : WCl_6 (ou $MOCl_5$ et dérivés) - $Al_2R_xCl_{6-x}$

Octadécène nitrile	Rendement : 25 %	42
N,N-diéthyloléylamide	3 %	

Catalyseurs : $W(CO)_6$ et $Mo(CO)_6$ (et dérivés) - $AlEtCl_2$

Amines		
$CH_2 = CH - (CH_2)_n - NRR'$		
R = H, Me, Pr	Rendements variables	13, 14
R' = Me, Pr, iP_2	Excès de $AlEtCl_2$	
n = 1, 2, 3, 4, 9		
$CH_2 = CH - CH_2 N Me_3 Pr$	Conv. 33 %	
$Me CH = CH - (CH_2)_3 N Me_3 I$	20 %	12

./.

POLYMERISATION DES DERIVES FONCTIONNELS DU NORBORNENE

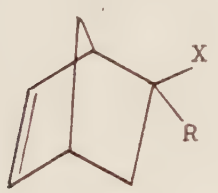
Les dérivés fonctionnels du norbornène constituent une classe particulière d'oléfines. En effet, divers catalyseurs utilisés pour la métathèse des oléfines simples (et qui ne catalysent pas la métathèse d'oléfines fonctionnelles) tolèrent la présence de très nombreuses fonctions liées à un cycle norbornène. Ce qui a été attribué à :

- la contribution enthalpique importante de la thermodynamique de la polymérisation (ouverture d'un cycle très tendu) ;
- à la diminution de réactivité bien connue des fonctions quand elles sont portées par un cycle norbornène.

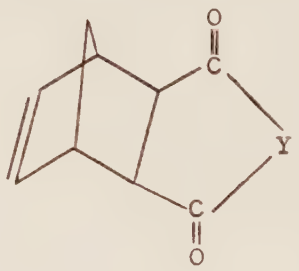
La polymérisation de ces dérivés a fait l'objet de très nombreux travaux (principalement de brevets) en raison :

- de leur accessibilité : réaction de DIELS-ALDER du cyclopentadiène avec des oléfines (acrylonitrile, acrylates ...) ;
- des propriétés mécaniques intéressantes des polymères obtenus.

Leur formule générale répond à :



et



X = CN ; R = H, Me
CO_2Me ; R = H, Me
OAc
CO N Me_2
2-Py
O Me

Y = O
N Pr
N H

./.

Ces composés ont été polymérisés par le système WCl_6-$AlEt_3$ (45) et co-polymérisés avec des poly dioléfines variées (46).

Pour X = CN (mais également variés), ont été utilisés les systèmes :

WCl_6-$AlEt_2Cl$ (49)

$W(OPh)_6$-$AlEt_3$ et divers (50)

ainsi que des catalyseurs semi-hétérogènes :

WCl_6-MgO-$AlEt_2Cl$ (51)

WO_3-PCl_3-$AlEt_2Cl$, WO_3-Al_2O_3-$AlLiH_4$, WO_3-$AlCl_3$-$AlEt_2Cl$ (52)

De très nombreuses autres recettes contenant des additifs variés ne sauraient être détaillées (53).

./.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

(1) C.P. CASEY, T.J. BURKHARDT
J. Am. Chem. Soc., 96, 7808 (1974)

(2) G.C. BAILEY
Catal. Rev., 3, 37 (1969)

(3) R.L. BANKS
Topics in Current Chem., 25, 39 (1972)

(4) J.L. WANG, H.R. MENAPACE
J. Org. Chem., 33, 3794 (1968)

(5) J.L. HERISSON, Y. CHAUVIN
Makromol. Chem., 141, 161 (1971)

(6) S.A. MATLIN, P.G. SOMMES
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 174 (1973)

(7) J.L. HERISSON
Thèse, Paris 1970

(8) N. CALDERON, H.Y. CHEN, K.W. SCOTT
Tetrahedron Letters, 3327 (1967)

(9) J. KRESS, M. WESOLEK, J.A. OSBORN
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 514 (1982)

(10) P.B. VAN DAM, M.C. MITTELMEIJER, C. BOELHOUWER
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1221 (1972)

(11) J. BOOR
Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations
Academic Press, New-York (1979), p 531

(12) J.P. LAVAL, A. LATTES, R. MUTIN, J.M. BASSET
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 502 (1977)

(13) R. NOUGUIER, R. MUTIN, J.P. LAVAL, G. CHAPELET, J.M. BASSET, A. LATTES
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, M 91 (1977)

(14) L. EDWIGE, A. LATTES, J.P. LAVAL, R. MUTIN, J.M. BASSET, R. NOUGUIER
J. Mol. Catal., 8, 297 (1981)

./.

(15) I. SOLF, L. HERMANN
Plast. Kant.,18, 245 (1971)

(16) P.E.M. ALLEN, B.O. BATEUP, B.A. CASEY
J. Organometal. Chem., 29 , 185 (1971)

(17) J. LEVISALLES, H. RUDLER, D. VILLEMIN
J. Organometal. Chem., 164, 251 (1979)

(18) E. VERKUIJLEN, R.J. DIRKS, C. BOELHOUWER
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, M 86 (1977)

(19) R. BAKES, M.J. CRIMININ
Tetrahedron Letters, 441 (1977)

(20) J. LEVISALLES, D. VILLEMIN
Tetrahedron, 36, 3181 (1980)

(21) W. AST, G. RHEINWALD, R. KERBER
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, M 127 (1977)

(22) J.C. MOL, E.F.G. WOERLEE
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 330 (1979)

(23) K.B. SHARPLESS, M.A. UMBRECHT, M.T. VIEH, T.L. FLOOD
J. Am. Chem. Soc., 94, 6838 (1972)

(24) Y. FUJIWARA, R. ISHIKAWA, F. AKIYAMA, S. TERAVISI
J. Org. Chem., 43, 2471 (1978)

(25) P.B. VAN DAM, M.C. MITTELMEIJER, C. BOELHOUWER
J. Am. Oil. Chem. Soc., 51, 389 (1974)

(26) E. VERKUIJLEN, C. BOELHOUWER
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 793 (1974)

(27) E. VERKUIJLEN, C. BOELHOUWER
Fette Seif. Anstrich.,78, 444 (1976)

(28) Brevet Jap. 81 77.243
C.A.95, 186656

(29) T. MALLAT, J. PETRO
Magy. Kem. Foly.,88, 80 (1982)

(30) Brevet Jap. 81 104.847
C.A.96, 6200

(31) Brevet Jap. 77 118.447
C.A.88, 104779

(32) W. AST, G. RHEINWALD, R. KERBER
Makromol. Chem.,177, 39 (1976)

./.

(33) J. OTTON, Y. COLLEUILLE, J. VARAGNAT
J. Mol. Catal., 8, 313 (1980)

(34) W. AST, G. RHEINWALD, R. KERBER
Makromol. Chem., 177, 1341 (1976)

(35) R.U.A. BOSMOR, F. VAN DEN AARDWEG, J.C. MOL
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1132 (1981)

(36) Brevets Français 2 389 588 et 2 424 242
(Rhône-Poulenc)

(37) Brevets RDA 146 052 et 146 053
C.A. 95, 43943 et 43979

(38) W. AST, G. RHEINWALD, R. KERBER
Makromol. Chem., 177, 1349 (1976)

(39) J. TSUJI, S. HASHIGUCHI
Tetrahedron Letters, 21, 2955 (1980)

(40) R. NAKAMURA, S. FUKUHAN, S. MATSUMOTO, K. KOMATSU
Chem. Lett., 253 (1976)

(41) Brevet Jap. 75 100 011
C.A. 84, 16777

(42) R. NAKAMURA, S. MATSUMOTO, E. ECHIGOYA
Chem. Lett., 1019 (1976)

Brevet Français 2 252 314
et C.A. 92, 180681 ; 87, 38906

(43) E. VERKUIJLEN, F. KAPTEIJN, J.C. MOL, C. BOELHOUWER
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 198 (1977)

(44) E.I. BOGOLEPOVA, R.A. FRIDMAN , A.N. BASHKIROV
Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser Khim, 27, 2429 (1978)

(45) R.H.A. BOSMA, A.P. KOUWENHOVEN, J.C. MOL
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1081 (1981)

(46) J. TSUJI, S. HASHIGUCHI
J. Organometal. Chem., 218, 69 (1981)

(47) S. MATSUMOTO, K. KOMATSU, K. IGARASHI
A.C.S. Symp. Series n° 59, 303 (1977)

(48) Brevet US 4 039 491

et Brevets Japonais C.A. 83, 132298, 132301, 132334. 132335 ;
C.A. 87, 53832

./.

(49) Brevet Français 2 323 709

et Brevets Japonais C.A.84, 151261 ; 85 178525 ; 87 40075, 40076, 85520, 53856, 53857, 53860, 53873, 53875 ; 88 106009 ; 89 164191

(50) Brevet Français 2 291 217

(51) Brevet Japonais C.A.88, 51375

(52) Brevets Japonais 84, 18098 ; 88, 7691 ; 89, 7039, 7040, 25074 ; 91, 175.962

(53) Brevets Japonais C.A.87, 68897, 68898, 68904, 69121.

Notre travail comporte deux parties.

La première est consacrée à une étude sur l'interaction des systèmes catalytiques de métathèse avec différents composés oxygénés et azotés.

La seconde consiste en une étude des différents paramètres influençant l'activité d'un catalyseur hétérogène à base de rhénium dans la métathèse de l'undecylenate de méthyle.

A : INTERACTION du CENTRE ACTIF et de la FONCTION

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Les métallocarbènes

a) structure et liaisons
b) réactivité

I.2. Couplage des composés oxygénés par les métaux de transition

a) métaux du groupe VI B
b) titane

I.3. Les oxo des métaux de transition

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Réactivité des aldéhydes, cétones, imines, vis-à-vis des systèmes de métathèse

a) $WCl_6/AlLiH_4$ - $WCl_6/nBuLi$ - $WCl_6/SnMe_4$
b) $WCl_6/AlEtCl_2$
c) Tungstène carbonyle
d) Carbènes du tungstène carbonyle
e) $TiCl_4/AlLiH_4$
f) $Re_2O_7(Al_2O_3)/SnMe_4$
g) $ReCl_3/AlLiH_4$ - $ReCl_3/SnMe_4$
h) Conclusion

./.

II.2. Tentative de réaction croisée :
métathèse - dé-oxygénation

a) cas du système $WCl_6/AlLiH_4$

- couplage du benzaldéhyde en présence d'une oléfine

- réaction de métathèse du pentène-2, en présence de benzaldéhyde

b) cas du système $WCl_6/SnMe_4$

II.3. Synthèses de composés carbéniques oxo et dioxo. Réactivité vis-à-vis d'une oléfine.

a) synthèse d'un carbène oxo du tungstène

b) essais de métathèse et d'oxydation

c) synthèse d'un carbène dioxo du tungstène et du molybdène

III - CONCLUSION

./.

Il nous paraît raisonnable d'admettre que la désactivation des complexes catalytiques de métathèse par les composés fonctionnels peut résulter entre autres phénomènes d'une oxydation du centre métallique par les composés oxygénés. On sait, par exemple, que les métallocarbènes, intermédiaires réactionnels de la métathèse, subissent facilement une coupure oxydante.

Un examen des travaux antérieurs effectués dans ce domaine, montre que parmi les fonctions oxygénées, les cétones et les aldéhydes (en particulier le benzaldéhyde) sont des oxydants efficaces des métaux de faible degré d'oxydation.

Avant d'exposer nos résultats, nous ferons quelques rappels succints concernant :

- la chimie des métallocarbènes ;
- les réactions de dé-oxygénation par les métaux de transition ;
- la réactivité des oxo-métalliques.

./.

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

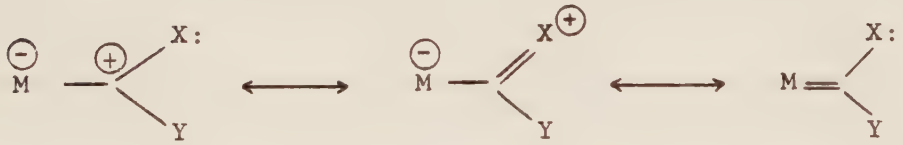
I.1. Les métallocarbènes

a) Structure et liaisons

Ils répondent à la formule générale $(L)_n M = C\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$

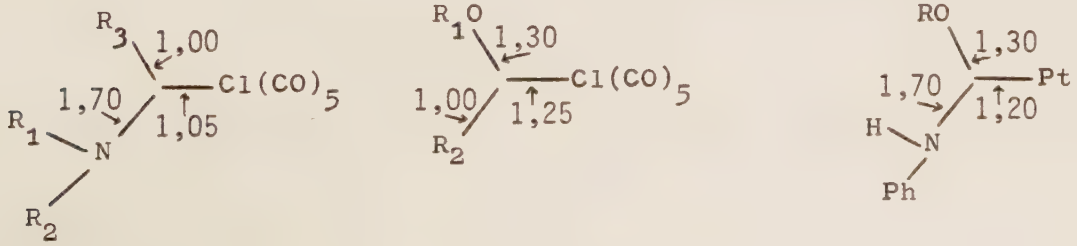
Les carbènes nucléophiles tels que $Ta^{\oplus} = C^{\ominus}RR'$ et les carbènes électrophiles tels que $(CO)_5W = C(Ph)CH_3$ ont des modes de liaison différents. La présence de l'orbitale $2p_z$ vacante sur l'atome de carbone divalent peut amener une rétrodonation du métal vers cette orbitale ; toutefois, le renforcement du caractère nucléophile du carbone, par l'intervention du doublet électronique d'un atome porté par le carbone, peut concurrencer ce mode de stabilisation.

Ces divers processus peuvent être résumés par les trois formes limites :



(a) (b) (c)

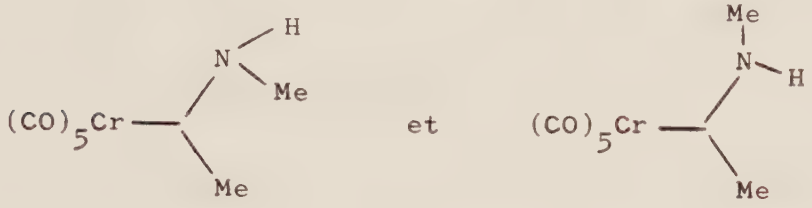
La diffraction des rayons X montre bien que la distance M-C n'est pas particulièrement courte si on la compare à M—CO. Par contre, C—X est beaucoup plus courte ; les indices de liaison ont été calculés dans plusieurs cas (1).



./.

L'importance de la forme (a) est encore confirmée en RMN du ^{13}C qui indique un fort déblindage du carbone divalent analogue à celui des ions carboniums.

Enfin, l'isolement d'isomères géométriques tels que :



et l'étude des barrières à la rotation, montrent l'importance de la forme limite (b).

Les carbènes nucléophiles ont un comportement parallèle à celui des ylures.

b) Réactivité

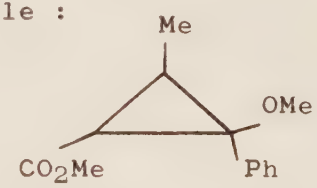
Parmi les nombreuses réactions caractéristiques des complexes carbéniques, citons :

- le déplacement du groupement donneur ; par exemple :

$$(PPh_3)(CO)_4W\,C\,(OMe)Me + MeNH_2 \longrightarrow (PPh_3)(CO)_4W\,C\,(NHMe)Me + MeOH$$

- la cyclopropanation des oléfines ; par exemple :

$$(CO)_5CrC(OMe)Ph + MeCH = CHCOOMe \longrightarrow$$



- l'oxydation dans le tétrachlorure de carbone en présence d'oxygène :

$$(CO)_5WC(OMe)Ph \longrightarrow O = C(OMe)Ph$$

ou par l'action des ions hydroxyles :

$$Hg\left[\,C(OEt)(NEt_2)\,\right]_2^{+} + OH^{-} \longrightarrow Et_2N\,CO_2Et + Et_2CHO + EtOH$$

./.

I.2. Couplage des composés oxygénés par les métaux de transition

Cette réaction constitue une méthode pratique de formation de liaison carbone - carbone.

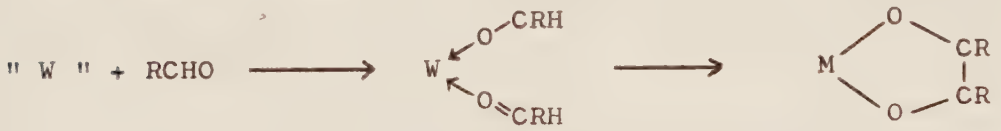
a) Métaux du groupe VI B

SHARPLESS et al. ont pour la première fois mentionné que le benzaldéhyde (et les cétones) traité par un excès (par rapport à la stoechiométrie) du produit d'interaction de l'hexachlorure de tungstène et d'un organolithien ou du lithium métal (dans lequel le degré d'oxydation du tungstène n'est pas déterminé) conduit à une oléfine et à un composé oxo du tungstène (2) :

$$2\ PhCHO + \text{" W "} \longrightarrow PhCH = CHPh + \text{" } WO_2 \text{ "}$$

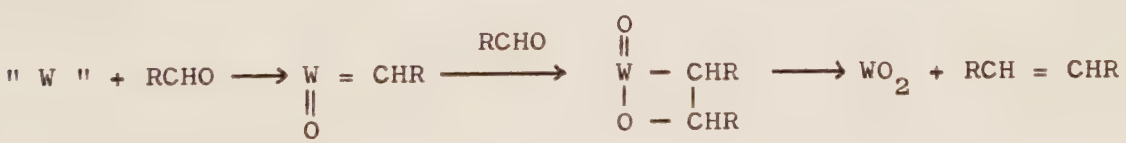
Cette réaction a été étendue par FUJIWARA (3) au système WCl_6-$AlLiH_4$ (degré d'oxydation du tungstène non déterminé) et à des composés définis zérovalents du tungstène (tungstène carbonyle et substitués).

SHARPLESS suggère les intermédiaires réactionnels suivants :



$$\rightleftharpoons \text{" } WO_2 \text{ "} + RCH = CHR$$

tandis que FUJIWARA postule :



b) Titane

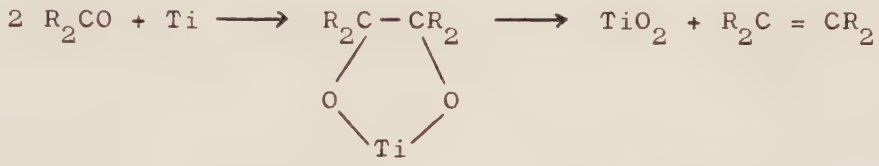
D'une façon analogue aux composés du tungstène, les composés du titane obtenus par réduction de dérivés du Ti(IV)ou du Ti(III) à l'aide de K, Zn, Mg ou de $AlLiH_4$ en milieu éther, réduisent les cétones

./.

et les aldéhydes en oléfines par couplage dé-oxygénant (réaction dite de Mac MURRY) ; les alcools conduisent aux hydrocarbures saturés correspondants (3).

Dans ce cas non plus la valence du titane n'a souvent pas été déterminée, mais des composés zérovalents définis tels que $(C_6H_6)_2Ti$ sont des agents efficaces de dé-oxygénation (4).

Le mécanisme de la réaction n'est que partiellement élucidé et il a été suggéré que dans une première étape la cétone serait couplée en pinacol (isolé) qui serait ensuite dé-oxygéné :



Le pinacol lui-même est dé-oxygéné par ces mêmes complexes du titane (6, 7).

I.3. Les oxo des métaux de transition

a) Généralités

Les oxo métalliques de formule $\left[MO_xX_y\right]_z^{n-}$ mettent en jeu plusieurs ligands oxo : O^{2-}.

Le ligand oxo O^{2-} est un très fort donneur σ ou π d'électrons et la majorité des composés oxo se forment sur les métaux des groupes IVa à VIIa.

En général l'atome métallique est à son degré d'oxydation le plus élevé (d^0) ; les espèces de type d^1 ou d^2 sont moins fréquentes, les espèces d^3 sont rares.

b) Liaisons

Il est particulièrement difficile de définir la nature exacte de la liaison M - O des complexes oxo ; le mode de liaison variant suivant le type de complexe.

./.

Dans certains cas, une analyse de la nature de cette liaison a été faite grâce à la méthode de combinaison des orbitales atomiques. Mais cette analyse est toujours complexe : pour les complexes tetraoxo $[WO_4]^{2-}$ elle fait intervenir à la fois les orbitales 2s et 2p de l'oxygène, 3d, 4s, 4p du métal.

Pour les composés $[WOX_5]^{2-}$ les propriétés du ligand halogénure deviennent importantes et les résultats théoriques ne concordent pas exactement avec les données spectrales.

Pour les complexes $[WO_4X_2]^{n-}$ aucun traitement théorique n'a pu être fait.

c) Préparation et propriétés

La plupart des complexes oxo non substitués mettant en jeu le métal à son degré d'oxydation le plus élevé, sont obtenus soit par oxydation alcaline (anions) soit par oxydation en milieu acide (complexes neutres).

Les sels mettant en jeu les anions oxo à des degrés d'oxydation plus faibles sont préparés par réduction contrôlée des espèces d° correspondantes (MnO_4^{2-} et MnO_4^{3-} à partir de MnO_4^-).

Les oxyhalogénures sont préparés soit par hydrolyse d'halogénures, soit à partir d'oxygène et d'halogénures, soit à partir de métal, d'oxygène et d'halogène.

Les trioxo, dioxo et monooxo sont obtenus en général à partir des anions oxo non substitués ou des oxydes en présence des ligands appropriés.

La plupart des complexes oxo sont des agents oxydants. Le pouvoir oxydant décroît pour une même série de complexes suivant la séquence :

1ère ligne $\gg$ 2ème ligne $>$ 3ème ligne

Il en est de même pour l'acidité des anions oxo non substitués.

./.

La tendance des anions oxo à polymériser en solution croît avec l'acidité de la solution et décroît suivant la séquence :

3ème ligne > 2ème ligne ≫ 1ère ligne

La protonation des ligands oxo dans les complexes est généralement difficile exceptée pour les anions tétraoxo.

La protonation par les acides forts des composés dioxo

$$\text{trans}\left[MO_2X_4 \right]^{n-} \qquad \left[MO(OH)X_4 \right]^{(n-1)-}$$

est possible pour certains métaux (Re V, Mo IV, W IV). Les degrés d'oxydation inférieurs donnent probablement un caractère p trop important à l'orbitale sp σ contenant le doublet libre de l'oxygène.

La protonation des monooxo est rare.

d) Oxydes et oxyhalogénures du tungstène

Nous nous sommes particulièrement intéressés au système W.O et en particulier aux oxydes et oxychlorures.

Trois oxydes sont bien identifiés WO_3, W_4O_{11}, WO_2. Le monooxyde ainsi que tous les autres oxydes sont douteux.

Au tungstène hexavalent correspondent deux oxychlorures $WOCl_4$ (oxytétrachlorure) et WO_2Cl_2 (oxydichlorure).

Les deux se forment souvent simultanément ; leur séparation est basée sur la plus grande volatilité de $WOCl_4$.

L'oxychlorure WO_2Cl_2 est partiellement dédoublé par chauffage en oxyde WO_3 et oxytétrachlorure avec réversibilité :

$$2\ WO_2Cl_2 \rightleftharpoons WO_3 + WOCl_4$$

./.

Il est possible de passer réversiblement sous certaines conditions de température d'un composé à l'autre :

$$2\ WO_3 + WCl_6 \rightleftharpoons 3WO_2Cl_2$$

$$WO_3 + 2WCl_6 \rightleftharpoons 3WOCl_4$$

$$W + 2WO_3 + 3WCl_6 \rightleftharpoons 6WOCl_3$$

$$W + WO_3 + WCl_6 \rightleftharpoons 3WOCl_2$$

./.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Réactivité des aldéhydes, cétones et imines vis-à-vis des systèmes catalytiques de métathèse

Nous étudions dans cette partie le comportement du benzaldéhyde et de quelques cétones et imines en présence de différents systèmes catalytiques actifs en métathèse des oléfines simples :

a) des systèmes formés par interaction d'halogénure de tungstène au degré d'oxydation VI et de réducteurs : hydrure d'aluminium - lithium, butyllithium, tétraméthylétain ($WCl_6/AlLiH_4$; $WCl_6/BuLi$; $WCl_6/SnMe_4$; $WOCl_4/AlLiH_4$).

b) d'un système formé par interaction du même halogénure de tungstène et d'un acide de LEWIS réducteur ($WCl_6/AlEtCl_2$).

c) d'un système de valence nulle ($W(CO)_6$).

d) de systèmes carbéniques ($(CO)_5W=C(OEt)Ph$; $(CO)_5W=CPh_2$).

e) d'un système formé par interaction d'halogénure de titane et d'hydrure d'aluminium-lithium ($TiCl_4/AlLiH_4$).

f) d'un système hétérogène ($Re_2O_7(Al_2O_3)/SnMe_4$).

g) d'un système obtenu par interaction d'un chlorure de rhénium et d'un réducteur (hydrure d'aluminium - lithium ou tétraméthylétain) ($ReCl_3/AlLiH_4$; $ReCl_3/SnMe_4$).

./.

a) $WCl_6/AlLiH_4$; $WCl_6/nBuLi$; $WCl_6/SnMe_4$

Les tableaux 1, 2 et 3 résument les résultats essentiels de cette étude.

L'efficacité du système lors de la réaction est exprimée par le taux de conversion T défini par :

$$T = \frac{\text{2 moles d'oléfine formée}}{\text{mole d'aldéhyde restant}} \times 100$$

Nous constatons que vis-à-vis de ces types de systèmes, en stoechiométrie, il y a disparition plus ou moins importante de benzaldéhyde et formation d'un nouveau produit : le stilbène. Ce que nous pouvons résumer de la façon suivante :

$$2\ PhCHO \xrightarrow[WCl_6\ /\ Réd.]{} PhCH = CHPh$$

Il s'agit donc d'une réaction stoechiométrique de dé-oxygénation sur un système catalytique de métathèse.

Nous constatons d'autre part :

- que la disparition de benzaldéhyde est plus importante vis-à-vis du système $WCl_6/AlLiH_4$ (tableau 1) que vis-à-vis des autres types de systèmes $WCl_6/nBuLi$ (tableau 2) ou $WCl_6/SnMe_4$ (tableau 3) qui sont, notamment en ce qui concerne le dernier, des systèmes actifs en métathèse des fonctionnels ;

- l'influence des rapports W / aldéhyde et W / réducteur (tableaux 1 et 3) sur la disparition du benzaldéhyde. L'influence du rapport W / BuLi est moins nette (tableau 2).

Dans le cas du système $WCl_6/AlLiH_4$ la formation optimale de stilbène est obtenue pour la stoechiométrie suivante :

$$PhCHO + 2\ (WCl_6\ /\ AlLiH_4) \longrightarrow \frac{1}{2}\ PhCH = CHPh$$

./.

Tableau 1

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis du système WCl_6 / $AlLiH_4$

W / PhCHO Rapports molaires	W / Al Rapports molaires	Solvant	Temps (h)	Stilbène (%)	Benzaldéhyde[1] restant (%)
2	1	T.H.F.	6	65	10
0,5	1	T.H.F.	6	7	55
4	1	T.H.F.	6	22	57
1	1	T.H.F.	6	21	non calculé
2	0,5	T.H.F.	6	35	40
2	2	T.H.F.	6	12	non calculé
2	1	T.H.F.	1	55	-
2	1	T.H.F.	24	67	-
2	1	Et_2O	6	20	-
2	1	CH_2Cl_2	6	0	-
2	1	PhCl	6	0	0 (2)
2	0,25	PhCl	6	0	0 (2)
0,5	0,25	PhCl	6	0	0 (2)
1	2	$PhCl_2$	6	0	0 (2)

Mode opératoire :

Après introduction sous argon de WCl_6 et $AlLiH_4$, le solvant est ajouté lentement à froid (-78°C). On laisse le milieu se réchauffer et on introduit l'aldéhyde (le milieu est alors vert). La réaction est stoppée au bout de 6 heures par une solution de soude à 20 %, puis extraite à l'éther, lavée à l'eau, séchée et concentrée.

(1) : sauf dans le cas où le réducteur est en fort excès, l'alcool (produit de réduction) représente moins de 5 % ;

(2) : - dans le chlorobenzène, nous constatons la disparition rapide du produit de départ, ainsi qu'un très net échauffement. Il y a chloration de l'aldéhyde (confirmation de la chloration en spectroscopie de masse) ;

- dans le dichlorobenzène, nous n'observons ni couplage, ni chloration.

./.

Tableau 2

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis du système WCl_6 / nBuLi

W / PhCHO Rapports molaires	W / nBuLi Rapports molaires	Solvant	Temps (h)	Stilbène (%)	Benzaldéhyde restant (%)
2	1	T.H.F.	6	25	60
2	0,5	T.H.F.	6	20	non calculé
2	0,25	T.H.F.	6	18	-

Mode opératoire : identique au précédent

Le butyl lithium est introduit dans le solvant.

Tableau 3

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis du système WCl_6 / $SnMe_4$

W / PhCHO Rapports molaires	W / Sn Rapports molaires	Solvant	Temps (h)	Stilbène (%)	Benzaldéhyde restant (%)
2	1	CH_2Cl_2	24	0	0
2	1	T.H.F.	24	10	78
2	0,25	T.H.F.	24	22	65
2	0,25	T.H.F.	24	37	50
2	0,10	T.H.F.	32	5	20

Mode opératoire : après introduction sous argon de WCl_6 et du solvant, on ajoute lentement à froid $SnMe_4$ (-78°C).

On opère ensuite comme précédemment.

./.

. lorsque le rapport W / PhCHO diminue, la disparition de benzaldéhyde et la formation de stilbène diminuent de façon très nette. Ceci laisse supposer que plusieurs atomes de tungstène sont nécessaires (un composé monooxygéné du tungstène ne doit pas être réducteur) ;

. lorsque le rapport W / PhCHO augmente, la formation de stilbène diminue de façon surprenante ; on peut alors supposer que le benzaldéhyde disparaît par des réactions secondaires.

- pour les trois types de systèmes, l'influence très nette du solvant. La réaction de dé-oxygénation n'a lieu que dans le T.H.F. qui n'est généralement pas toléré par la catalyse de métathèse ; dans le chlorure de méthylène, solvant de métathèse, les phénomènes sont complexes ; il y a disparition de benzaldéhyde mais aucune formation de stilbène.

Dans le cas notamment du système $WCl_6/SnMe_4$, $SnMe_4$ ne réagit pas à froid sur WCl_6 dans CH_2Cl_2 ; on n'observe aucun changement de couleur ou d'aspect. Il n'y a pas non plus réduction de PhCHO par $SnMe_4$ comme le laisse supposer l'échauffement très net observé, puisqu'après traitement à la soude, on ne trouve aucun produit de réduction. D'ailleurs $SnMe_4$ ne réduit pas le benzaldéhyde dans les mêmes conditions en absence de WCl_6.

En C.P.V. aucun produit nouveau n'est détecté ; il y a très probablement formation de produits chlorés lourds non détectables.

Dans le cas du système $WCl_6/AlLiH_4$, nous avons examiné la partie minérale résiduelle par spectroscopie I.R., après évaporation du solvant. Ce spectre est comparé à un spectre de référence d'un essai ne contenant pas d'aldéhyde.

Nous constatons :

- l'apparition de deux bandes dans la zone des oxo du tungstène (890 - 860 cm^{-1}) ;

- l'apparition de nombreuses bandes dans la zone 400 - 800 cm^{-1} ;

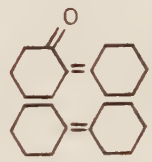
- pour les deux spectres, l'existence d'une seule bande dans la zone des ν (W - Cl) : 315 cm^{-1}.

La présence de ces nombreuses bandes laisse supposer l'existence d'un composé oxygéné du tungstène, de structure complexe.

./.

Tableau 4

Réactivité de quelques composés oxygénés ou azotés, vis-à-vis de WCl_6 / $AlLiH_4$

	Produit non converti (%)	Produit de couplage (%)
Benzalaniline PhHC = NPh	64	29
Diphénylméthylènimine Ph_2C = NPh	95	0
Crotonaldéhyde Me_2CH = CH - CHO	100	0
Propionaldéhyde	100	0
Cyclohexanone	87	3 % de  5 % de
Benzopinacol	97	0

Conditions expérimentales

Rapport molaire W / réactif = 2

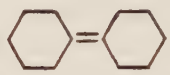
Rapport molaire W / Al = 1

Solvant : T.H.F.

./.

Tableau 5

Réactivité de quelques composés oxygénés vis-à-vis de WCl_6 / $SnMe_4$

	Produit non converti (%)	Produit de couplage (%)
Aldéhyde cinnamique	97	0
Cyclohexanone	64	20 % de 
	100	0
Acétate d'éthyle	89	0
Myristate de méthyle	98	0
Benzopinacol	97	0

Conditions expérimentales

Rapport molaire W / réactif = 2

Rapport molaire W / Sn = 0,25

Solvant : T.H.F.

./.

Nous pouvons conclure à la suite de cette première étude, que vis-à-vis de systèmes catalytiques de métathèse et sous certaines conditions (solvant, stoechiométrie, ...) le benzaldéhyde est susceptique de subir une réaction de dé-oxygénation qui peut être schématisée de la façon suivante :

$$2\ PhCHO + 4\ (WCl_6 / AlLiH_4) \longrightarrow PhCH = CHPh + "\ W = O\ "$$

D'autres composés à fonctions oxygénées ou azotées ont été soumis au système $WCl_6 / AlLiH_4$ ou $WCl_6 / SnMe_4$ (tableaux 4 et 5).

Seules la benzalaniline et la cyclohexanone conduisent aux produits de couplage réducteur ; l'examen I.R. n'a cependant pas permis d'identifier la présence de bandes caractéristiques de nitrènes W = N dans le cas de la benzalaniline.

Le rôle critique du rapport tungstène / benzaldéhyde suggère que les composés oxo du tungstène ne peuvent dé-oxygéner l'aldéhyde. C'est ce que nous pouvons vérifier dans le tableau 6, dans lequel sont portés les résultats obtenus pour le système $WOCl_4 / AlLiH_4$.

Tableau 6

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis du système $WOCl_4 / AlLiH_4$

Système catalytique	Solvant	Benzaldéhyde non réagi %	Stilbène %
$WOCl_4 / AlLiH_4$	T.H.F.	100	0
$WOCl_4 / 4\ AlLiH_4$	T.H.F.	90	0
$WOCl_4 / AlLiH_4$ (excès)	T.H.F.	40	0

La chromatographie phase vapeur révèle la formation d'alcool benzylique, formation d'autant plus importante que la quantité d'hydrure augmente.

./.

b) $WCl_6 / AlEtCl_2$

C'est un système classique de métathèse des oléfines simples, inactif en métathèse des oléfines fonctionnelles ; il est donc intéressant d'étudier son comportement vis-à-vis du benzaldéhyde.

Les principaux résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 7.

Tableau 7

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis de $WCl_6 / AlEtCl_2$

PhCHO/W Rapports molaires	Al / W Rapports molaires	Solvant	Benzaldéhyde non réagi %	Stilbène %	Remarques
2	1	Chlorobenzène	0	0	Toluène : 100 %
2	0,1	Chlorobenzène	80	0	Toluène : traces
2	0,1	T.H.F.	56	$\sim$ 1	Alcool benzylique $\sim$ 20 %

Mode opératoire : $AlEtCl_2$ est ajouté lentement à froid au mélange WCl_6 - solvant. Nous laissons le milieu se réchauffer et nous introduisons l'aldéhyde.

En présence de T.H.F., le milieu est vert au moment de l'introduction, en présence de chlorobenzène le milieu reste noir.

Lorsque nous travaillons dans le chlorobenzène qui est un bon solvant de métathèse, $AlEtCl_2$ ne réagit apparemment pas avec WCl_6 (nous n'observons pas de changement de couleur) ; par contre, le benzaldéhyde est réduit en toluène. Cette réduction est d'ailleurs observée en absence de WCl_6. On pense à une β - élimination sur $AlEtCl_2$, pour donner un hydrure d'aluminium " Al - H ", hydrure qui réduit alors l'aldéhyde en toluène. Cette réduction n'a jamais été observée dans les essais précédents où $AlLiH_4$ interagit avec WCl_6.

./.

Dans le T.H.F., les phénomènes sont différents et se rapprochent davantage de ceux observés avec le système WCl_6 / $AlLiH_4$, puisque nous constatons une coloration verte du milieu, ainsi que la formation faible de stilbène.

c) Tungstène carbonyle

Un des rôles du co-catalyseur : $AlLiH_4$, BuLi ou $SnMe_4$ étant probablement de réduire $W^{VI}Cl_6$ en un composé de degré d'oxydation plus faible (WCl_6 seul n'est pas actif), il est intéressant de regarder le comportement du benzaldéhyde vis-à-vis d'un composé du tungstène à valence nulle. Pour cela, nous tentons de faire réagir $W(CO)_6$ avec le benzaldéhyde dans le chlorure de méthylène.

Malgré un nombre répété d'essais, nous n'observons jamais de disparition d'aldéhyde et ceci même après chauffage de la solution, irradiation U.V., ou présence dans le milieu d'un acide de LEWIS ($AlCl_3$). Ces résultats expérimentaux sont en contradiction avec ceux obtenus par FUJIWARA (3) qui, dans les mêmes conditions, observe une disparition importante de benzaldéhyde et la formation de stilbène (70 %).

d) Carbènes du tungstène carbonyle

Nous savons que les dérivés carbéniques du tungstène carbonyle catalysent la réaction de métathèse des oléfines simples, mais aussi de certaines oléfines fonctionnelles. Il est donc intéressant d'étudier le comportement d'un composé oxygéné vis-à-vis de ce type de catalyseur. En outre, l'hypothèse d'un carbène intermédiaire réactionnel ayant été suggérée (3) lors de la réaction de couplage du benzaldéhyde, les systèmes carbèniques devraient présenter une bonne réactivité vis-à-vis d'une fonction oxygénée.

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 8.

Nous constatons que dans ce cas, il y a bien dé-oxygénation du benzaldéhyde et formation de stilbène. Par contre, nous n'observons pas de formation de nouveaux produits, et en particulier PhHC = C(OEt)Et qui résulterait du couplage entre la partie carbénique = C(OEt)Et et le radical benzylidène.

Il est important de noter qu'ici la réaction de dé-oxygénation se déroule dans le chlorure de méthylène qui est couramment utilisé en métathèse.

./.

Tableau 8

Réactivité du benzaldéhyde vis-à-vis des carbènes du tungstène carbonyle

	W / aldéhyde Rapports molaires	Benzaldéhyde non réagi %	Stilbène %
$(CO)_5W = C(OEt)Et$	1	70	25
$(CO)_5W = C(OEt)Ph$	0,5	71	26
$(CO)_5W = CPh_2$	1	65	22
$(CO)_5W = CPh_2$	0,5	66	19

Mode opératoire :

Nous introduisons à température ambiante sous argon : le carbène, le chlorure de méthylène, puis l'aldéhyde. Nous suivons l'avancement de la réaction par chromatographie en phase vapeur de la phase aqueuse.

./.

Le fait que, dans les mêmes conditions, le tungstène carbonyle ne présente aucune réactivité, suggère que le rôle de la partie carbénique est celle d'un ligand facilement déplaçable permettant la coordination du benzaldéhyde sur le métal.

e) $TiCl_4$ / $AlLiH_4$

Nous comparons ici le comportement du titane à celui du tungstène (tableau 9). Les résultats obtenus sont assez semblables.

Tableau 9

Réactivité du benzaldéhyde et de quelques imines vis-à-vis de $TiCl_4$ / $AlLiH_4$

Réactif	Réactif non réagi (%)	Produit de couplage réducteur
Benzaldéhyde	15	72
Benzalaniline	82	9
Diphénylméthyl-ènimine	73	14

Mode opératoire :

dans un tube de Schlenk sous argon, nous introduisons successivement le solvant (T.H.F.), $TiCl_4$ et $AlLiH_4$ (rapports molaires Ti/Al = 2 et Ti/réactif = 0,5). Le milieu est maintenu 30 minutes à reflux. L'aldéhyde est alors ajouté en solution en présence de tributylamine. Le reflux est maintenu 3 heures.

./.

f) $Re_2O_7(Al_2O_3) / SnMe_4$

Nous étudions ici la réactivité d'un composé oxygéné vis-à-vis d'un système catalytique hétérogène, qui présente une bonne activité en métathèse des oléfines fonctionnelles.

Le rhénium est déposé sous forme de perrhénate d'ammonium sur des billes d'alumine par imprégnation à sec. Après déshydratation le catalyseur est activé thermiquement sous courant d'air (voir partie expérimentale, page 98.

On introduit sous argon successivement le catalyseur, un solvant, $SnMe_4$ puis l'aldéhyde.

Quelles que soient les conditions opératoires, les rapports molaires (aldéhyde / rhénium) employés, nous observons la formation importante de benzoate de benzyle, formation qui s'observe également dans le cas d'alumine seule deshydratée à 800°C. Il s'agit d'une réaction secondaire : réaction de CANNIZARO.

g) $ReCl_3 / AlLiH_4$ et $ReCl_3 / SnMe_4$

La réaction de $AlLiH_4$ avec $ReCl_3$ conduit à une réaction très violente (Danger !). Les essais n'ont pas été poursuivis. Par contre, $SnMe_4$ réagit progressivement sur $ReCl_3$ dans le T.H.F. (nombreux changements de couleur) mais nous ne constatons pas de disparition du benzaldéhyde.

h) Conclusion

Les complexes catalytiques de métathèse sont susceptibles de réagir avec les doubles liaisons C = O de certaines aldéhydes et cétones et les doubles liaisons C = N des imines, conduisant aux produits de doublement. L'ordre de réactivité est le suivant :

$$WCl_6 / AlLiH_4 \sim (TiCl_4 / AlLiH_4) > (CO)_5W = CPh_2 \sim$$

$$(CO)_5W = (OEt)Ph \sim WCl_6 / SnMe_4$$

./.

Le mécanisme du doublement réducteur n'a pu être précisé, mais semble cependant différent de ce qui a été proposé dans le cas du titane (4) : on n'observe pas la formation de pinacol et le benzopinacol lui-même ne réagit pas sur le système WCl_6 / $AlLiH_4$ ou WCl_6 / $SnMe_4$ (comme dans le cas du titane).

Enfin, les fonctions esters n'interagissent pas avec le métal.

Le rôle du solvant sur la réaction est particulièrement intéressant ; en effet dans le cas d'un système catalytique non défini tel que WCl_6 / $AlLiH_4$ ou WCl_6 / $SnMe_4$, la réaction de dé-oxygénation n'a lieu avec de bons rendements que dans le T.H.F., solvant polaire qui n'est pas très utilisé en métathèse. Par contre, dans le cas d'un système catalytique défini (tout du moins au départ de la réaction) tel que $(CO)_5W$ = COMePh, la réaction de dé-oxygénation se déroule dans le chlorure de méthylène qui lui est un excellent solvant de métathèse. C'est donc apparemment au moment de la formation du système actif que le solvant joue un rôle important.

II.2. Tentatives de réaction croisée métathèse - dé-oxygénation

Comme nous venons de le voir, les catalyseurs de métathèse sont susceptibles de dé-oxygéner certains composés insaturés. Nous pouvons donc envisager le déroulement simultané des deux types de réaction sur un même système catalytique.

Si l'hypothèse carbénique lors de la dé-oxygénation est vérifiée, nous pouvons même envisager la formation d'un produit de couplage aldéhyde - oléfine.

a) Cas du système WCl_6 / $AlLiH_4$

1. Couplage du benzaldéhyde en présence d'une oléfine

Les principaux résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 10.

./.

Tableau 10

Oléfine	W / PhCHO Rapports molaires	W / oléfine Rapports molaires	Stilbène %
Ethylène	4	oléfine en excès	15
Pentène-1	4	4	3
Pentène-2	2	2	30

Conditions opératoires : voir tableau 1
Solvant : T.H.F.
W / Al : 1
l'oléfine est ajoutée dès le début

Les rendements en produit de couplage varient (3 % à 30 %) d'un essai à l'autre mais restent toujours inférieurs à ceux obtenus lors du couplage de l'aldéhyde seul (65 %). Mise à part la formation de stilbène, nous n'observons pas celle d'autres produits, même ceux qui seraient issus de la métathèse.

La présence dans le milieu réactionnel d'une oléfine inhibe partiellement la réaction de couplage et inversement.

Toutefois, il est à remarquer que ces réactions ont lieu dans le T.H.F., solvant polaire qui n'est pas un solvant favorable pour la métathèse (ce qui explique la non réactivité de l'oléfine seule). Il semble néanmoins que ce solvant ne gêne pas la coordination de l'oléfine au site catalytique.

2. Réaction de métathèse du pentène-2, en présence de benzaldéhyde

Inversement nous avons étudié l'influence sur la réaction de métathèse du pentène-2, de la présence dans le milieu de benzaldéhyde.

Les principaux résultats sont donnés dans le tableau 11.

./.

Tableau 11

Métathèse du pentène-2, en présence de benzaldéhyde

W / oléfine Rapports molaires	W / aldéhyde Rapports molaires	τ (*) introduction	τ (*) final
1/80	2	0,40	0,57
1/80**	2	0	0
1/60	0,5	0,07	0,07
1/80	1	0,60	0,60
1/80	1	0,06	0,06
1/80	0,25	0,50	0,50
1/80	0,20	0,40	0,40

Conditions expérimentales : voisines de celles du tableau 1

Rapports molaires W / Al = 0,25

Solvant : chlorobenzène, sauf ** : T.H.F.

(*) Au moment de l'introduction de l'aldéhyde et en fin de réaction, l'avancement de la réaction est défini par :

$$\tau = \frac{[\text{hexène}]}{[\text{pentène-2}]}$$

Après introduction de WCl_6 et $AlLiH_4$, l'oléfine est ajoutée en solution dans le chlorobenzène (6 moles/litre). L'aldéhyde est ensuite introduit pour différents degrés d'avancement de la réaction.

./.

Nous constatons que quels que soient le degré d'avancement de la réaction et la quantité d'aldéhyde introduite, la réaction est instantanément stoppée (excepté le premier essai).

Notons le rôle du solvant : le chlorobenzène est un bon solvant pour la réaction de métathèse, mais non pour la réaction de couplage d'aldéhyde ; c'est le contraire pour le T.H.F.

Dans ces conditions, il semble impossible de confirmer l'existence d'un intermédiaire carbénique lors de la réaction de dé-oxygénation sur WCl_6 / $AlLiH_4$ par son couplage avec le carbène formé lors de la réaction de métathèse sur ce même catalyseur.

b) Cas du système WCl_6 / $SnMe_4$

WCl_6 / $SnMe_4$ est un système de métathèse des oléfines fonctionnelles actif dans le T.H.F. (comme on le verra plus loin).

C'est pourquoi, à la vue des résultats précédents, il est intéressant d'étudier le comportement d'un tel système vis-à-vis d'un mélange aldéhyde - oléfine fonctionnelle en milieu T.H.F.

Lors de l'introduction simultanée du benzaldéhyde et de l'undécylénate de méthyle sur ce système, nous observons la disparition partielle des deux composés et la formation du produit de couplage dé-oxygénant (stilbène) et des produits de métathèse (diester, éthylène).

Après 6 heures, le dosage chromatographique donne :

- 55 % de benzaldéhyde
- 80 % d'undécylénate de méthyle
- 13 % de stilbène
- 3 % de diester

à l'exclusion de tout autre composé : notamment pas de styrène pouvant provenir d'un éventuel couplage entre un résidu carbénique de désoxygénation et un groupe méthylène provenant de la métathèse. Les deux réactions ont donc bien lieu simultanément, mais elles s'inhibent partiellement en particulier la réaction de métathèse est fortement gênée par celle de dé-oxygénation.

./.

II.3. Tentatives de synthèse de composés carbéniques oxo et dioxo. Réactivité vis-à-vis d'une oléfine

Comme nous venons de le voir dans les parties précédentes, la dé-oxygénation conduit très certainement à des composés oxo, voire dioxo du tungstène. On peut supposer que les oxo carbènes du tungstène sont des intermédiaires réactionnels lors de réactions de dé-oxygénation.

Il nous paraît intéressant de synthétiser de tels composés et d'en étudier la réactivité vis-à-vis d'une oléfine ou d'un composé oxygéné en oxygénation et en métathèse.

Les composés oxo et dioxo semblent devoir se comporter différemment. En effet, selon un article récent de GODDARD (8), les liaisons métal - oxygène d'un oxo et d'un dioxo sont différentes. Dans le cas d'un oxo, cette liaison a un caractère de triple liaison, alors qu'elle a un caractère de double liaison dans le cas d'un carbène dioxo (pour Cl_2CrO_2 et Cl_4CrO, cela se traduit par un écart de 31 Kcal). Cette différence dans le mode de liaison se traduit par une différence de réactivité. Il en est de même des liaisons carbéniques. Ainsi Cl_2CrO_2 et Cl_2CrOCH_2 ont des stabilités et des énergies de liaison voisines.

Ceci tend à prouver que la déstabilisation d'un carbène peut se faire par introduction sur le métal d'un atome d'oxygène. Ce qui rejoint les travaux de MUTTERTIES selon lesquels $WCl_6 / AlEtCl_2$ est catalytiquement inactif pour la métathèse des oléfines (où l'on passe par un intermédiaire du type Cl_4WCH_2) alors qu'en présence de très faibles quantités d'oxygène, le système devient catalytique (où l'on passe très certainement par un intermédiaire du type Cl_2WOCH_2).

La présence sur un métal de deux doubles liaisons semble fragiliser l'une d'entre elle. Si les deux doubles liaisons sont de nature différente ("oxo" et "carbène" par exemple), et suivant les composés on peut espérer que la présence d'une double liaison métal - oxygène favorise la réaction de métathèse et inversement que la présence sur le centre métallique d'une liaison carbénique favorise la réaction de dé-oxygénation.

a) synthèse d'un carbène oxo du tungstène

Nous envisageons ici la synthèse d'un carbène oxo de formule générale :

$$Rn\ \underset{\underset{O}{\|}}{M} = CR_1R_2$$

./.

Deux voies principales de synthèse peuvent être envisagées :

* Création de la fonction oxo sur un carbène ; mais il y a risque d'oxydation du carbène ;

* Création d'un carbène à partir d'un complexe oxo :

  - à partir des métaux carbonyles ; mais la fonction oxo serait réduite ;
  - à partir des oléfines riches en électrons ;
  - à partir des complexes isonitriles ;
  - à partir des alcynes ; il existe en effet des complexes $RnM(O\text{-}O)(R'C\equiv CR')$ qui peuvent mener aux carbènes ;
  - par α -élimination, ce qui est la méthode retenue.

Le premier stade est la préparation du complexe $WOCl_3(THF)_2$ suivie de celle du complexe bidenté $WOCl_3(dpe)$* ; puis, afin de faciliter une éventuelle α-élimination, nous avons choisi de substituer les atomes de chlore par des groupements benzyles par action du bromure de benzylmagnésium.

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$WCl_6 \xrightarrow[T.H.F.]{\text{cyclohexane}} WOCl_3(T.H.F.)_2$$

$$WOCl_3(T.H.F.)_2 + \underbrace{(CH_2)_2(PPh)_2}_{d.p.e.} \xrightarrow[18\ h]{\text{toluène}} \underset{(I)}{WOCl_3(d\,p\,e)}$$

$$WOCl_3(d\,p\,e) + PhCH_2MgBr \longrightarrow \underset{(II)}{WO(CH_2Ph)_3(d\,p\,e)} \xrightarrow{\text{in situ}} \underset{(III)}{\text{carbène oxo}}$$

* d.p.e. : diphényl diphosphinoéthane

./.

L'addition du magnésien dans le cumène à froid conduit à un précipité gris dont l'analyse élémentaire n'est pas conforme aux valeurs attendues (ceci peut s'expliquer par la présence d'impuretés en particulier de produits de dégradation du produit formé). Nous constatons par spectroscopie I.R. :

- un déplacement de la bande W = O de 955 à 945 cm^{-1} ;
- la disparition des bandes ν(W - Cl) (330, 300 et 285 cm^{-1}) ;
- une augmentation des bandes entre 1500 et 1650 cm^{-1}.

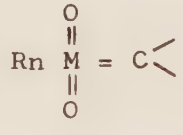
b) Essais en oxydation - en métathèse

Un essai d'oxydation du stilbène en absence et en présence d'oxygène sur $WOCl_3$(d p e) pour donner du benzaldéhyde, se révèle sans résultat.

Plusieurs essais de métathèse sont faits avec $WOCl_3$(d p e) en présence de différents magnésiens. Ils se montrent négatifs dans le cas du bromure de benzylmagnésium et seulement faiblement positifs dans le cas du magnésien du bromure du triméthylsilylméthyle (dismutation du pentène-2).

c) Synthèse d'un carbène dioxo

Nous envisageons ici la synthèse d'un carbène dioxo de formule générale :



par la même voie que la synthèse précédente.

./.

Dans le cas du tungstène, le schéma réactionnel est :

$$WCl_6 \xrightarrow[\text{acétone + (d p e)}]{O_2} WO_2Cl_2(d\,p\,e)$$

$$WO_2Cl_2(d\,p\,e) + 2\ PhCH_2MgCl \longrightarrow WO_2(PhCH_2)_2(d\,p\,e)$$

$$\xrightarrow{\alpha\text{-élimination}} \text{carbène dioxo}$$

Dans le cas du molybdène, le schéma réactionnel est :

$$MoO_2Cl_2(HMPT)_2 + 2\ PhCH_2MgCl \longrightarrow MoO_2(CH_2Ph)_2(HMPT)_2$$

$$\xrightarrow{\alpha\text{-élimination}} \text{carbène dioxo}$$

$WO_2Cl_2(d\,p\,e)$ et $MoO_2Cl_2(HMPT)_2$ sont identifiés par spectroscopie I.R. et analyse élementaire.

Les carbènes dioxo ne sont pas séparés de leur milieu réactionnel et les essais de métathèse ou d'oxydation sont faits "in situ".

De multiples tentatives d'oxygénation du stilbène ou de ligands carbéniques formés "in situ" se montrent négatives.

Ceci tendrait à prouver que, contrairement à ce qui avait été suggéré par GODDARD, la présence de deux ligands oxo (et celle éventuelle d'un carbène) n'a pas tendance à activer un des oxo (tout au moins en ce qui concerne son aptitude à être transféré sur une oléfine) ou celle du carbène.

L'absence de réactivité pourrait être attribuée à la présence sur le tungstène du diphénylphosphinoéthane qui empêcherait la complexation de l'oléfine. Mais nous n'observons pas non plus de réactivité dans le cas des complexes du molybdène avec l'H.M.P.T.

./.

III - CONCLUSION

Cette étude a montré que la dé-oxygénation de certains aldéhydes ou cétones sur les complexes catalytiques de métathèse pouvaient être à l'origine de leur inactivation et que les oxo formés sont particulièrement stables. Ce type de réaction n'est cependant pas observée dans le cas des esters qui font l'objet de la deuxième partie de ce travail.

./.

BIBLIOGRAPHIE (1ère Partie)

(1) O.S. MILLS, A.D. REDHOUSE
J. Chem. Soc., A, 642 (1968)

(2) K.B. SHARPLESS, M.A. UMBREIT, M.T. NIEH, T.C. FLOOD
J. Am. Chem. Soc., 94, 6338 (1972)

(3) Y. FUJIWARA, R.ICHIKAWA , F. AKIYAMA, S. TARANISHI
J. Org. Chem., 43, 2477 (1978)

(4) J.E. Mac MURRY, M.P. FLEMING, K.L. KEES, L.R. KREPSKI
J. Org. Chem., 43, 3255 (1978)

(5) H. LEDON, I. TKATCHENKO , D. YOUNG
Tetrahedron Lett. 173 (1979)

(6) T. MUKAIYAMA, T. SATO, J. HANNA
Chem. Lett., 1041 (1973)

(7) S. TYRLIK, I. WOLVCHOWICZ
Bull. Soc. Chim., 2147 (1973)

(8) A.K. RAPPE, W.A. GODDARD
J. Am. Chem. Soc., 102, 1514 (1980)

./.

B - MÉTATHÈSE DE L'UNDECYLENATE DE MÉTHYLE CATALYSÉE PAR LE RHÉNIUM

I - LE CATALYSEUR

I.1. Le complexe catalytique

I.2. Localisation de la réaction

I.3. Phase d'activation thermique. Etude physique du catalyseur.

a) Influence de la température de calcination

Effet du support

Examen par microscopie électronique

b) Influence de la nature du gaz lors de l'étape de calcination

I.4. Effet du milieu réactionnel

I.5. Le co-catalyseur

II - ETUDE DE PARAMETRES A CARACTERE CINETIQUE

II.1. Pression d'éthylène

II.2. Influence de la température de réaction

II.3. Influence de l'air

II.4. Coréaction

./.

III - REUTILISATION DES CATALYSEURS

III.1. Par lavage au pentane

III.2. Par calcination

III.3. Cas d'une oléfine fonctionnelle

III.4. Essais en continu

IV - CONCLUSION

V - PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Imprégnation

V.2. Activation du système catalytique

V.3. Essai de dismutation

V.4. Préparation d'un catalyseur déposé sur SiO_2

VI - BIBLIOGRAPHIE

./.

INTRODUCTION

Le rhénium déposé sur alumine à l'état d'oxyde et activé par une faible quantité de $SnMe_4$ est un système catalytique sélectif pour la métathèse de composés oléfiniques fonctionnels : d'esters, d'acides gras, d'éthers,d'acétates, de cétones, ainsi que de certains dérivés halogénés insaturés (1).

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas de l'undécylénate de méthyle en raison de l'intérêt pratique de la réaction :

$$2CH_2=CH-(CH_2)_8-COOMe \rightleftharpoons CH_2=CH_2+MeOCO-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8CO_2Me$$

le diacide ainsi obtenu étant susceptible de conduire avec certaines diamines à des polyamides intéressants.

Cette réaction est décrite dans des conditions expérimentales très précises.

Nous avons cherché à évaluer l'importance des différents paramètres expérimentaux sur le comportement du système catalytique vis-à-vis de l'undécylénate de méthyle, en vue d'une éventuelle application.

./.

I - LE CATALYSEUR

I.1. LE COMPLEXE CATALYTIQUE

Pour cette étude, nous avons choisi :

- une alumine γ (180 m^2/g) de volume poreux 0,42 cm^3/g ;
- d'imprégner à sec par une solution aqueuse de perrhénate d'ammonium, puis de traiter ce "complexe" par chauffage à 140°C ;
- d'activer par calcination à température élevée sous courant d'air sec ;
- de procéder pour les essais de dismutation selon le mode opératoire décrit par BOELHOUWER (1).

Avant de commencer cette étude, on peut toutefois se demander si le tétraalkylétain est réellement indispensable à la formation d'un système actif dans le cas des oléfines fonctionnelles, la métathèse des oléfines simples sur le rhénium déposé sur alumine étant connue depuis longtemps.

Les résultats du tableau 1 (obtenus pour un catalyseur optimalisé tel qu'on le verra ultérieurement) montrent que la présence de $SnMe_4$, qui n'est pas indispensable pour la métathèse des oléfines simples, active cependant leur transformation, mais est par contre essentielle pour la transformation de l'undécylénate de méthyle.

Dans une autre tentative pour catalyser la transformation de l'undécylénate de méthyle en absence d'étain, on introduit après 24 heures du propylène : on observe une faible réaction (1 % de conversion en éthylène et butène-1). Ce résultat semblerait indiquer que les fonctions esters inhibent la métathèse des oléfines simples ; on verra cependant par la suite que les doubles liaisons oléfiniques provoquent elles-mêmes la désactivation des catalyseurs à base de rhénium, en présence ou non de composé de l'étain.

./.

Tableau 1

Métathèse de l'undécylénate de méthyle catalysée par le rhénium

Importance du co-catalyseur

OLEFINE	$SnMe_4$	Résultats
PROPYLENE (en dynamique)	non	10 % éthylène 5 % butènes
	oui	40 % éthylène 20 % butènes
OCTENE-1	non	48 % tétradécène 44 % octène-1
	oui	51 % tétradécène 43 % octène-1
UNDECYLENATE de méthyle	non	pas de réaction
	oui	35 % diester 55 % ester

Les conditions expérimentales sont celles de l'essai décrit dans la Partie Expérimentale.

Le catalyseur contient 3,85 % poids en rhénium et est calciné à 900°C.

./.

I.2. LOCALISATION DE LA REACTION

Comme nous travaillons en phase liquide, il est important de savoir si la réaction se déroule effectivement à la surface du catalyseur ou en phase liquide.

Pour cela, nous procédons comme pour l'essai type (tube n°1), et dès que la réaction est amorcée, nous prélevons une partie de la phase liquide que nous plaçons dans un tube n°2.

- dans le tube n°1, la réaction continue à évoluer jusqu'à un taux de conversion en diester voisin de 30 % ;

- dans le tube n°2, la réaction n'évolue plus (voir Partie expérimentale).

La catalyse est hétérogène.

Nous observons lors de la dismutation de l'undécylénate de méthyle en présence de $SnMe_4$, une coloration brune des billes.

Si nous coupons une bille après réaction, nous constatons que le coeur de la bille est coloré, moins toutefois que la partie périphérique.

Ce gradient de coloration semble indiquer que la réaction touche toute la bille et préférentiellement la périphérie, pour autant que la coloration aille de pair avec la catalyse.

Afin de confirmer ce résultat après imprégnation, nous broyons les billes, puis nous les calcinons. Nous procédons alors avec la poudre comme avec les billes.

Nous constatons qu'il y a bien réaction, le taux de conversion en diester est le même que dans le cas des billes ; la réaction est toutefois beaucoup plus rapide (après trois heures, le taux de conversion en diester est de 30 % et n'évolue plus).

./.

I.3. PHASE D'ACTIVATION THERMIQUE - ETUDE PHYSIQUE DU CATALYSEUR

Une phase importante de la préparation du système catalytique (valable également pour un système sans étain pour la réaction des oléfines simples) est son activation thermique.

On est amené à se demander quelle est l'influence des différents paramètres de cette activation (température, gaz) sur l'activité du système.

a) Influence de la température de calcination

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 2.

Toutes choses restant par ailleurs égales, on fait varier ici uniquement la température de calcination.

On constate que :

1. La conversion en diester est plus élevée si on active le catalyseur à haute température :

   - la conversion en diester pour un catalyseur activé à 900°C (essai 4) est double de celle d'un catalyseur activé à 450°C (essai 2) ;
   - alors que l'on n'observe aucune activité pour un catalyseur faiblement imprégné (0,2 % en Re) si l'activation est faite à 450°C (essai 6), on observe une bonne activité lors d'une activation à 900°C du même catalyseur (essai 7).

2. Il n'y a pas de perte de rhénium lors de la calcination et ceci quelle que soit la température : teneur en rhénium mesurée de 3,73 % après calcination à 900°C, de 3,57 % à 400°C, pour une imprégnation calculée à 3,85 % en rhénium.

Ceci tend à prouver que l'espèce active formée n'est pas Re_2O_7 qui se sublime à 250°C, mais une espèce "aluminate de rhénium" stable à haute température.

On peut noter qu'il n'y a que très peu de perte lors de l'imprégnation elle-même. Par exemple, pour une imprégnation calculée de 3,85 % en Re, on dose 3,73 % (essai 4). Mais les pertes de Re sont plus importantes lors de l'imprégnation à des taux plus élevés, pertes liées dans ce cas à la faible solubilité du perrhénate d'ammonium dans l'eau à température ambiante.

./.

Tableau 2

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Influence de la température de calcination

Essais	T de calcination % Re calculé	% Re après calcination (*)	% Re après réaction	% Cl (*)	% Sn (*)	diester %	ester %	Remarques
1	450°C 13,90	11,72	11,07	-	-	29	65	- billes brunes - réaction lente (12 h.)
2	450°C 3,85	3,57	3,02	1,36 à 1,16	0,032	23	73	- billes brunes - réaction très lente (24 h.)
3	700°C 3,85	3,68	3,06	3,07 à 2,20	0,067	34	57	- billes très sombres - réaction lente (12 h.)
4	920°C 3,85	3,73	3,22	1,33 à 1,12	0,031	45	55	- billes très sombres - réaction rapide (6 h.)
5	Pas de Calcination 3,85	-	-	-	-	0	100	- billes blanches
6	400°C 0,385	0,14	0,10	-	-	0	100	- billes blanches
7	920°C 0,385	0,15	0,17	-	-	9	89	- billes légèrements colorées

(*) Dosages effectués par fluorescence X

Le mode opératoire utilisé est celui décrit dans la Partie Expérimentale.

./.

3. La réaction n'évolue plus après des temps différents suivant la température de calcination :

5 heures à 900°C
12 heures à 700°C
24 heures à 450°C

De façon générale, on constate que les réactions rapides conduisent à des conversions limites élevées.

4. Le noircissement des billes est d'autant plus intense que la température de calcination est élevée ou encore que le taux de conversion en diester est important.

5. Les dosages de l'étain et du chlore sont donnés à titre indicatif. Les faibles teneurs en étain rendent les résultats peu fiables ; quant au chlore, les résultats varient en fonction du temps.

La température de calcination peut exercer une influence à différents niveaux :

- état d'oxydation du rhénium

A température élevée, il peut y avoir dissociation des oxydes (degré d'oxydation inférieur à 7). A cet égard, une étude par ESCA que nous n'étions pas en mesure d'effectuer, pourrait se révéler très utile.

- structure cristalline de l'alumine

L'alumine γ se transforme en alumines dites de "hautes températures" (α).

- dispersion des atomes de rhénium

L'influence de la température sur l'accessibilité du rhénium n'est pas confirmée par des mesures expérimentales de chimisorption de CO (tableau 3) ; elle reste du même ordre de grandeur entre 450°C et 900°C. Cependant l'accessibilité diminue après catalyse : de 24 % elle passe à 15 % pour une température de calcination de 900°C, et de 22 % elle passe à 12 % si la calcination a eu lieu à 450°C ; mais elle retrouve sa valeur d'origine après une re-calcination.

./.

Tableau 3

Catalyseurs au rhénium imprégnés sur alumine δ

Mesures d'accessibilité par chimisorption d'oxyde de carbone

Essais	Caractéristiques de l'échantillon	% Re (mesuré)	CO absorbé cm^3/g	Accessibilité (% du Re)
1	Alumine non imprégnée Calcinée à 900°C	0	0	-
2	Alumine imprégnée à 3,85 % de Re. Non calcinée	3,7	0,96	19
3	Idem Calcinée à 500°C	3,6	1,10	22
4	Idem Calcinée à 900°C	3,7	1,20	24
5	Idem Après catalyse	3,7	0,75	15
6	Idem. Re-calcinée à 900°C après catalyse	3,7	1,20	24
7	Alumine imprégnée à 3,85 % de Re. Calcinée à 450°C, puis utilisée en catalyse	3,6	0,61	12,2
8	Idem. Re-calcinée à 450°C après catalyse		1,00	19
9	Alumine imprégnée à 20 % de Re. Calcinée à 900°C	15,4	3,60	18

./.

- nature du composé du rhénium

On peut envisager la formation d'oxydes mixtes d'aluminium et de rhénium de stoechiométrie variable avec la température.

Pour vérifier certaines de ces hypothèses, nous avons envisagé :

1. d'étudier par diffraction des rayons X l'évolution de la structure cristalline de l'alumine par chauffage ;
2. de substituer l'alumine γ par d'autres supports ;
3. d'étudier par microscopie électronique la nature et la morphologie des particules de catalyseur.

Etude par diffraction des rayons X de l'évolution de l'alumine après calcination

On sait que l'alumine γ est une alumine de très faible cristallinité, de structure cubique, faiblement acide et dont le caractère covalent est assez marqué.

La calcination à 900°C, pendant 5 heures et sous courant d'azote d'une alumine γ imprégnée par 3,85 % de rhénium conduit à une alumine dont le diffractogramme correspond à celui d'un mélange d'alumines δ et θ , de cristallinité élevée, monoclinique.

Effet du support

Les principaux résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 4. On constate :

- que les meilleurs résultats sont obtenus au départ de l'alumine γ . L'alumine α de cristallinité très élevée du type hexagonal conduit à un catalyseur pratiquement inactif ;

- une perte du rhénium pour tous les autres types de support, et ceci quelle que soit la température de calcination, accompagnée d'une activité catalytique quasiment nulle (seules magnésie et thorine conduisant à une très faible activité).

./.

Tableau 4

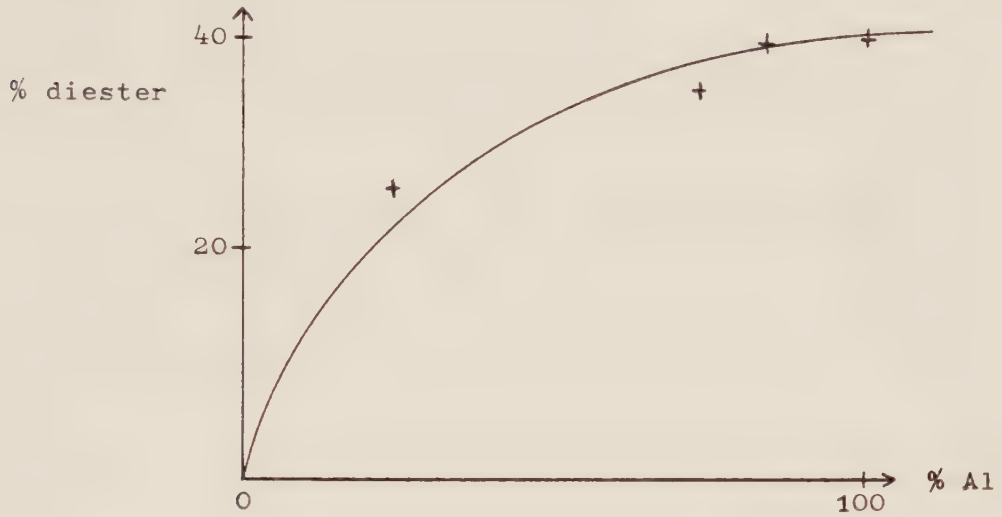
Métathèse de l'undécylénate de méthyle catalysée par le rhénium
Effet des supports

Essais	Support	% Re Calculé	% Re mesuré avant calcination	T °C calcination	% Re mesuré après calcination	Résultats de catalyse	Remarques
1	Al_2O_3 γ	3,85	3,7	450	3,6	23 % diester ; 73 % ester	Accessibilité : 22 %
2	id.	id.	3,7	900	3,7	40 % diester ; 55 % ester	id. : 24 %
3	Al_2O_3 α $7m^2/g$; $0,4cm^3/g$	id.	3,6	600	1,6	Traces de diester	id. : 4,5 %
4	id.	id.	3,6	900	0,7	Pas de réaction	Dépôt noir sur les parois du tube lors de la calcination
5	MgO	id.	3,5	900	0,6	Traces de diester	Accessibilité : 1 %
6	La_2O_3	id.		500		Pas de réaction	Coloration jaune à la calcination
7	ZrO_2	id.		500		Pas de réaction	Léger dépôt noir sur le tube
8	TiO_2	id.		500		Pas de réaction	Difficultés d'imprégnation
9	id.	id.		900		Pas de réaction	Dépôt sur le tube
10	ThO_2	id.		900		Traces de diester	
11	Al_2O_3 75 ; SiO_2 25	id.		900		35 % diester ; 55 % ester	Colorations variables
12	Al_2O_3 85 ; SiO_2 15	id.		id.		40 % diester ; 46 % ester	
13	Al_2O_3 25 ; SiO_2 75	id.		id.		26 % diester ; 65 % ester	
14	SiO_2	5	4,1	id.	1	Pas de réaction	

Les conditions opératoires sont celles qui sont décrites dans la Partie Expérimentale.

L'étude des silice-alumines à taux variable d'alumine est intéressante ; on sait en effet que leur acidité passe par un maximum pour une certaine composition et parallèlement on observe souvent un maximum d'activité en catalyse, tandis que la stabilité dans le temps est d'autant plus élevée que la teneur en alumine est plus faible.

Nous constatons dans notre cas que plus le rapport Al/Si augmente, plus la teneur en rhénium du support après calcination est élevée et plus l'activité en métathèse est importante.



Nous n'observons apparemment ni maximum d'activité, qui devient constante au delà d'une teneur en Al de 80 %, ni accroissement de stabilité.

Il faut se rappeler que, comme l'alumine γ , les silice-alumines ont une faible organisation, et que lorsque leur teneur en aluminium dépasse 30 %, elles renferment toujours de l'alumine libre très peu cristalline de type γ .

On peut donc conclure que l'activité du catalyseur est liée à la présence dans le support d'alumine γ qui se combine à l'oxyde de rhénium pour former une combinaison mixte qui est à la base de l'activité.

./.

Examen par microscopie électronique

Pour tenter de déterminer le degré de dispersité du rhénium sur les différents supports, nous avons eu recours à la microscopie électronique.

Nous disposions de deux types d'appareil :

- un appareil de type "conventionnel" (JEOL) qui permet de détecter des détails de l'ordre de 0,5 à 1 nm ;
- un appareil à balayage STEM qui permet une analyse qualitative et quantitative des éléments sur une surface allant de 10 à 50 nm de côté.

Nous avons étudié deux types d'échantillons :

- support d'alumine imprégné à 3,85 % de rhénium et calciné à 900°C (I) ;
- support de silice-alumine (15/85) imprégné à 3,85 % de rhénium, puis calciné à 900°C (II).

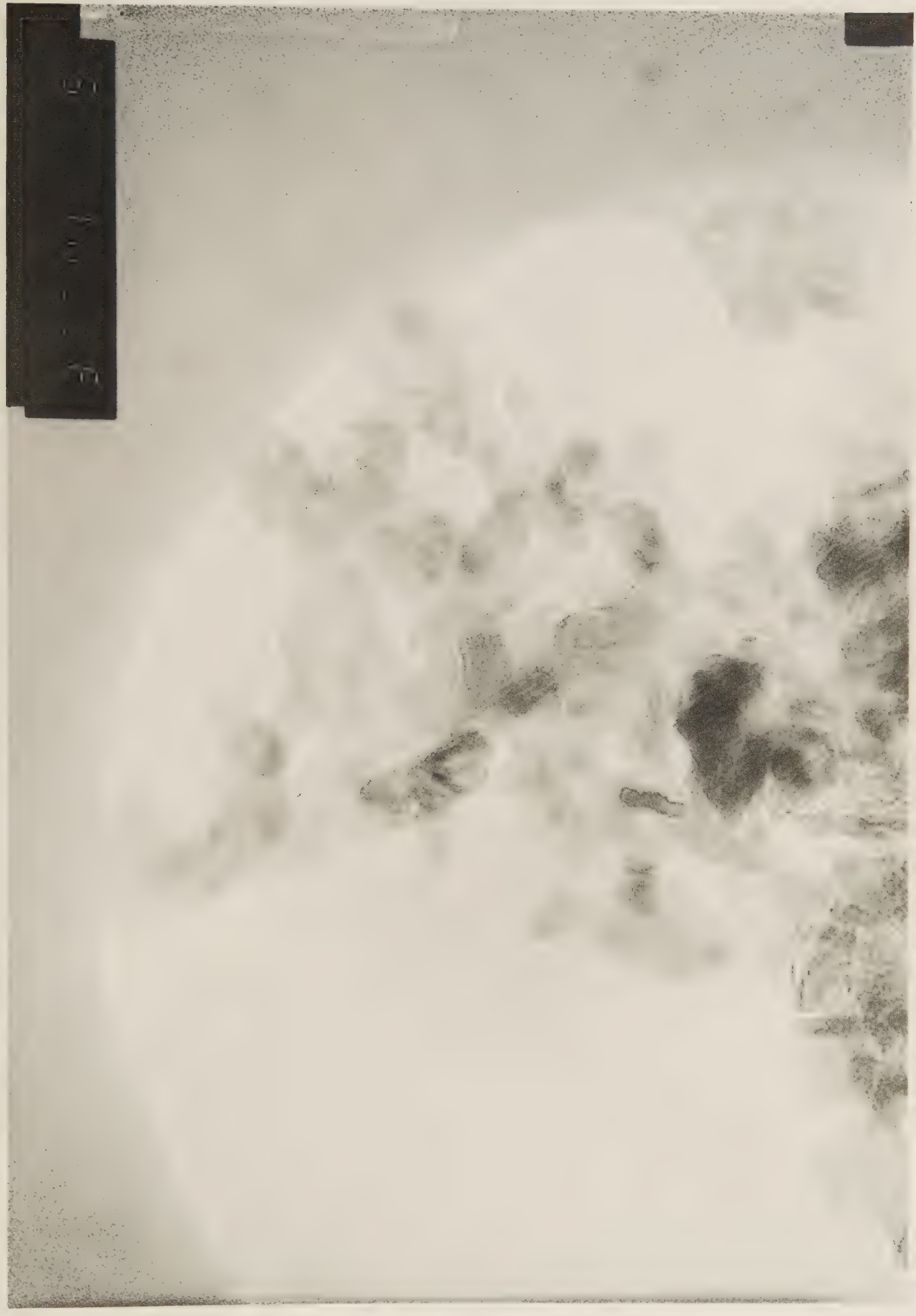
Au départ, nous avons examiné la structure de l'alumine γ pure après calcination à 900°C, sur l'appareil JEOL (clichés 1 et 2 ; échelle : 1,1 nm = 1 mm). On observe que l'alumine est relativement bien cristallisée, ce qui confirme les résultats de diffraction des rayons X (alumines δ et θ).

Dans les mêmes conditions, l'échantillon I a donné le cliché 3 aux arêtes très nettes. Le même échantillon vu au microscope à balayage (cliché 4 ; 1 mm = 1,8 nm et 3,5 nm respectivement) présente le même aspect uniforme. D'un point de vue quantitatif, l'analyse de 2 surfaces (50 x 70 nm et 110 x 140 nm) révèle la présence de 4 bandes d'absorption :

Mα Re	1,84 kev
Mα Re	8,65 kev
(Kα Cu	8,04 kev)
Mα Al	1,7 kev

Les deux bandes du rhénium sont partout présentes et bien qu'il y ait lieu de considérer avec prudence des résultats quantitatifs, on constate que le rapport des intensités de raies Al/Re varie peu (entre 5 et 8) et peut être considéré comme pratiquement constant. Ce qui serait en faveur de l'existence d'un aluminate de rhénium sous-stoechiométrique.

./.



Cliché 1

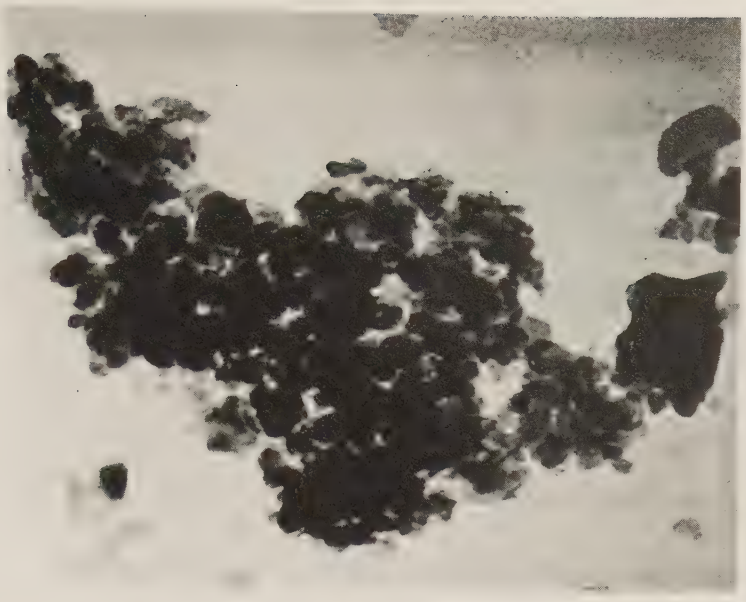
Cliché 2

Cliché 3

Re/Al_2O_3

1

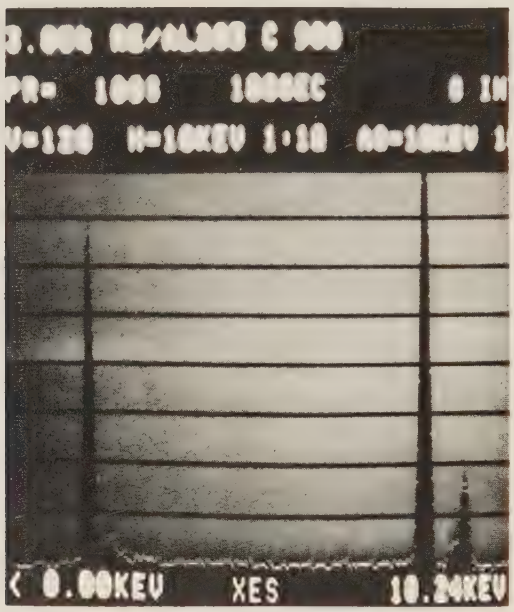
1mm = 35 Å



← 2

↑ 2

2



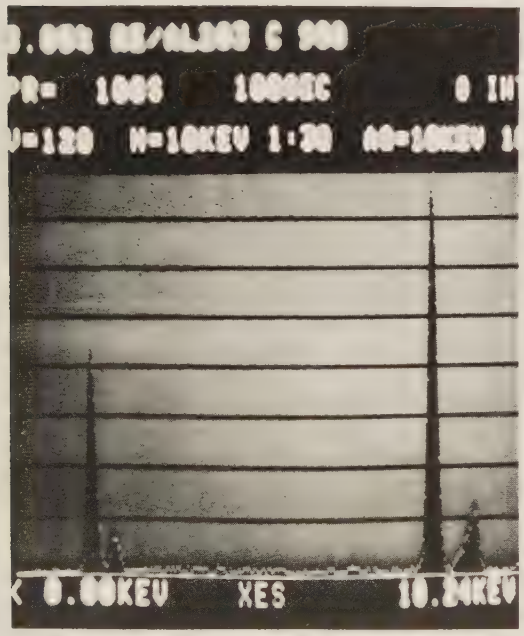
1400 X 1100 Å²

0 : 185μ VOA : 190μ

700 X 530 Å

0 : 185μ VOA : 190μ

4



↓ 4

3

1mm = 18 Å

← 4

Cliché 4

Cliché 5

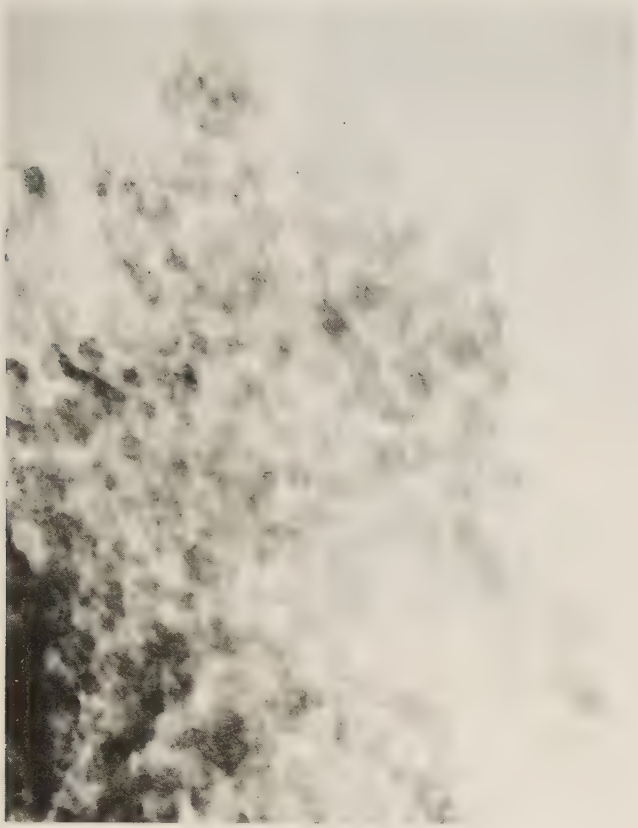
Cliché 6

3.85 $Re/Al_2O_3 - SiO_2$ Cal 900°C

85 - 15

18

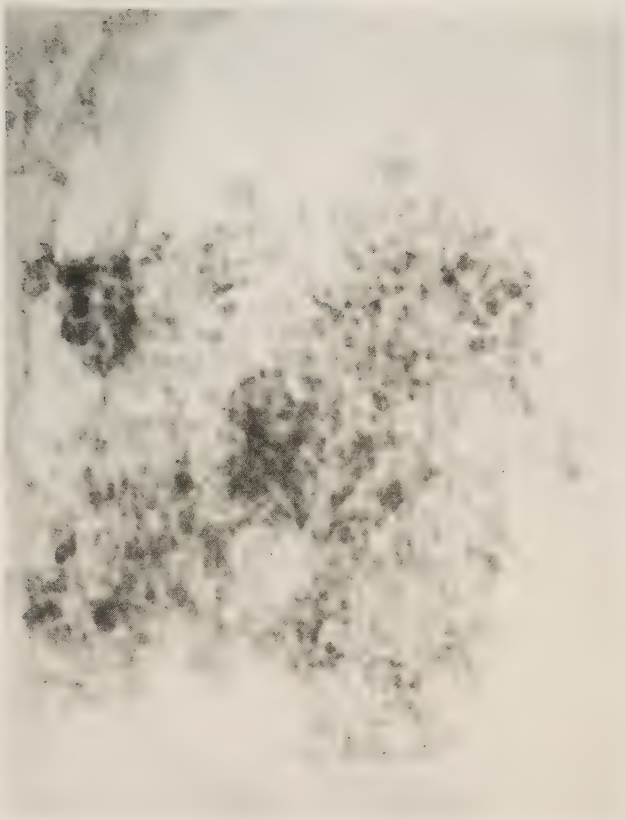
1mm = 18 Å



20

1mm = 35 Å

19

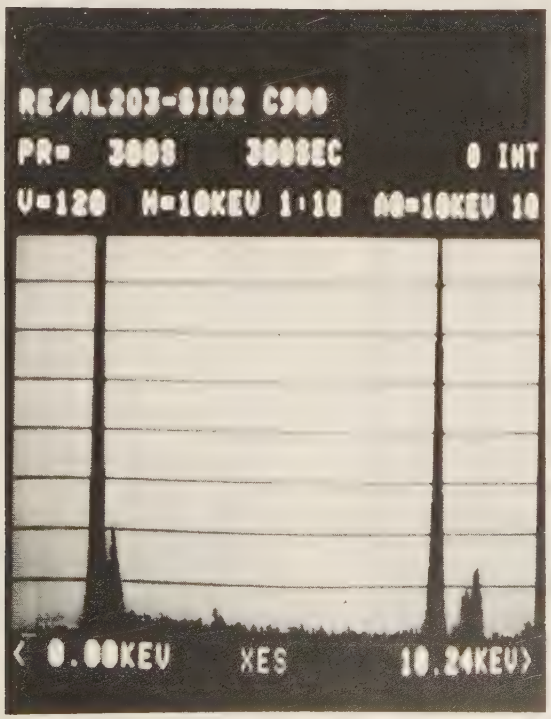


20

20

VOA : 190μ 700 X 530 Å^2 O : 185μ

20



Cliché 7

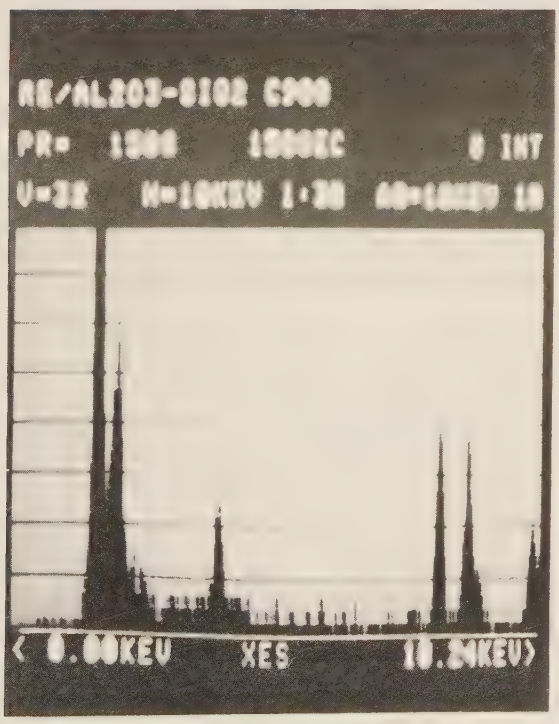
1mm = 18 Å

1

350 X 265 Å²

VOA : 190μ 0 : 185μ

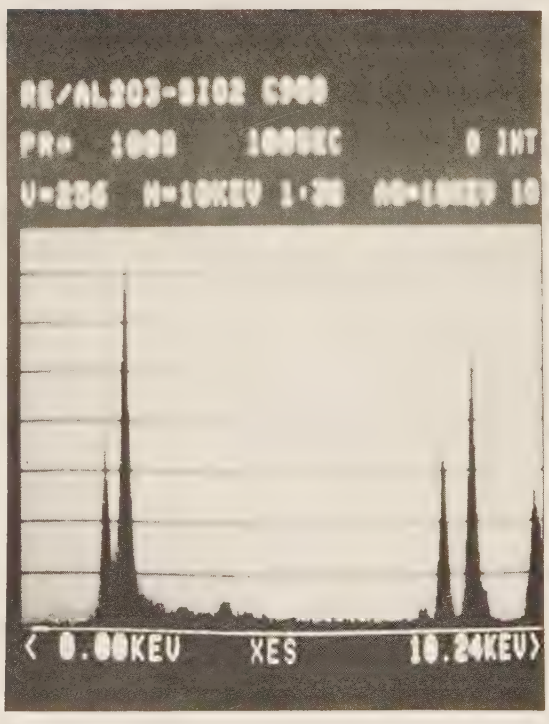
2



350 X 265 Å²

VOA : 190μ 0 : 185μ

3



L'échantillon II soumis au microscope JEOL (cliché 5 ; 1,1 nm = 1 mm) révèle une organisation cristalline moins bonne que celle de l'échantillon I. Toutefois, après une longue recherche, on a pu mettre en évidence quelques cristaux semblables à ceux qui avaient été observés dans le cas de l'alumine (cliché 6). On observe par contre un peu partout de petites taches sombres de l'ordre de 0,8 nm pouvant correspondre à un amas d'une vingtaine d'atomes de rhénium.

L'examen des clichés obtenus au microscope à balayage révèle une très grande diversité d'aspects dans les diverses zones. Certaines ressemblent à celles observées sur l'échantillon I (alumine) (cliché 7) d'autres présentent des taches sombres de très grosse taille (cliché 8). D'un point de vue quantitatif, ces taches correspondent à des amas de rhénium probablement amorphe. Dans les autres zones, il est difficile de faire des déterminations quantitatives précises, la raie du silicium étant confondue avec celle du rhénium (Kα Si = 1,74 Kev ; Mα Re = 1,84 Kev). On observe cependant toujours l'existence de la raie Lα Re à 8,65 Kev qui permet de déterminer approximativement le rapport Al/Re, qui reste à peu près constant.

b) Influence de la nature du gaz présent lors de l'étape de calcination

La plupart des études consacrées aux catalyseurs à base de rhénium préconisent un traitement à température élevée, d'abord en présence d'air ou d'oxygène, puis en présence d'azote.

Les résultats figurant dans le tableau 5 montrent que le courant gazeux n'a qu'un rôle de vecteur, destiné à entraîner l'eau, dont on peut constater la condensation en absence de tout débit. L'analyse du gaz utilisé lors de la première calcination ou pour régénérer un catalyseur ayant déjà servi, n'a permi de détecter que la présence d'ammoniac à l'exclusion de tout autre composé (CO notamment).

La nécessité d'un chauffage qu'on peut effectuer en absence d'oxygène pour générer ou régénérer un catalyseur désactivé, suggère que l'activation consiste à former (ou reformer) une combinaison Al-Re définie.

Dans la suite de cette étude, les catalyseurs seront imprégnés à 3,85 % de Re et calcinés à 900°C sous air sec.

./.

Tableau 5

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Influence du courant gazeux lors de la calcination

Essais	Courant gazeux	% diester	% ester
1	5 h air sec (30 l) 1 h N_2 (3 l)	42	51
2	5 h N_2 (30 l)	35	46
3(*)	5 h N_2 (30 l)	37	63

(*) Il s'agit ici de la recalcination du catalyseur ayant servi lors de l'essai 2 (les problèmes liés à la réutilisation du catalyseur seront étudiés ultérieurement).

Le mode opératoire est celui décrit dans la Partie Expérimentale. L'alumine est imprégnée à 3,85 % en Re puis calcinée à 900°C.

./.

I.4. EFFET DU MILIEU REACTIONNEL

Telle qu'elle a été décrite par BOELHOUWER (1), la préparation du catalyseur implique l'interaction de ses constituants (Re_2O_7 / Al_2O_3 — $SnMe_4$) dans CCl_4 qui sert ensuite de solvant de la réaction de métathèse. Nous avons examiné l'effet de différents milieux. Les résultats sont rapportés dans le tableau 6.

On observe que la présence de solvants polaires comme l'acétate d'éthyle ou le THF, lors de l'interaction des éléments du catalyseur, prévient toute activité (essais 10 et 12). Ces mêmes solvants ajoutés après la formation du catalyseur, pendant la catalyse elle-même, ralentissent la réaction (essais 11 et 13). Par contre, l'activité du catalyseur et la réaction sont peu sensibles au milieu pour autant que celui-ci est constitué d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures chlorés.

L'influence de la quantité de solvant mis en oeuvre, toutes choses égales par ailleurs, est donnée dans le tableau 7.

En absence de solvant, le taux de conversion reste faible ; le solvant a au moins pour rôle de diffuser $SnMe_4$ dans le solide : on s'aperçoit en effet qu'en absence de diluant, $SnMe_4$ se trouve totalement absorbé sur les premières billes de catalyseur. En milieu très dilué la conversion est également faible, ce qu'on peut attribuer à un effet de concentration.

Quelques essais ont été effectués dans le but d'évaluer l'éventuelle activité de chlorures ou d'oxychlorures de rhénium. Pour cela, préalablelement à son interaction avec $SnMe_4$, le solide est traité par divers agents chlorants ($SOCl_2$, Cl_2). Les résultats se sont montrés totalement négatifs, une partie de l'undécylénate de méthyle subissant une chloration.

I.5. LE CO-CATALYSEUR

En absence de $SnMe_4$, l'undécylénate de méthyle ne donne lieu à aucune réaction. On n'observe d'ailleurs aucune coloration du catalyseur. On peut attribuer à $SnMe_4$ un rôle de réducteur ou d'agent alcoylant. C'est pourquoi nous avons envisagé l'utilisation de divers autres composés susceptibles de jouer l'un ou l'autre rôle.

./.

Tableau 6

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Effet du milieu réactionnel

Essais	Solvant	Diester %	Ester %	Remarques
1	CCl_4	35	55	L'alumine se colore lors de l'addition de $SnMe_4$
2	sans	4	78	
3	$CHCl_3$	35	61	id.
4	CH_2Cl_2	34	60	id.
5	PhCl	25	73	id.
6	CH_2Cl-CH_2Cl	18	65	id.
7	benzène	35	45	id.
8	heptane	33	67	id.
9	$CHBr_3$	0	100	Alumine peu colorée
10	acétate d'éthyle	0	99	Alumine non colorée
11	heptane puis acétate d'éthyle	7	92	
12	T H F	0	100	Alumine non colorée
13	heptane puis T H F	8	92	

Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la Partie Expérimentale.

Alumine imprégnée à 3,85 % de Re puis calcinée à 900°C.

./.

Tableau 7

Métathèse de l'undecylénate de méthyle catalysée par le rhénium

Effet de la dilution (CCl_4)

Volume de CCl_4 cm^3	Diester %	Ester %
0	4	78
0,5	20	75
2	20	69
10	6	90

Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la partie expérimentale.

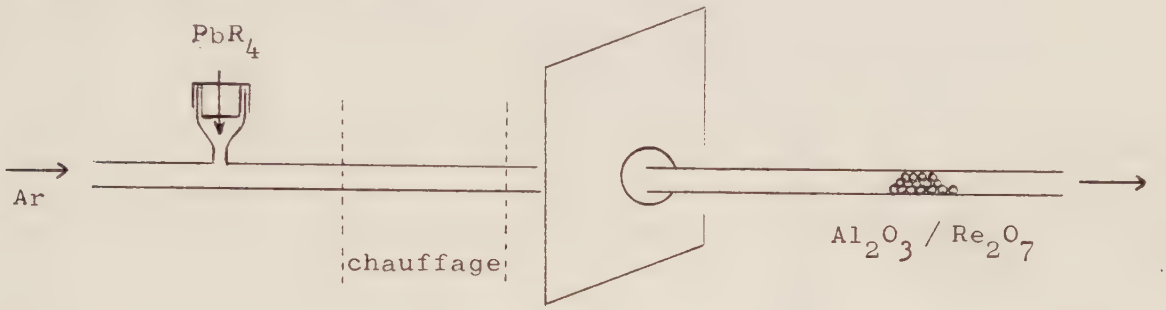
Alumine imprégnée à 3,85 % de Re, puis calcinée à 900°C.

Nous opérons en ballon fermé, sous pression autogène d'éthylène, ce qui explique les rendements médiocres.

./.

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 8.

On constate le rôle particulier des alkyl plomb et étain ($SnCl_4$ n'est pas actif). Ces observations semblent indiquer que c'est le pouvoir alcoylant de ces composés qui est à l'origine de cette activité. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons envisagé l'expérience simple suivante, basée sur l'expérience de PANETH et HOFEDITZ (2) : nous avons généré des radicaux libres $Me^\bullet$ et $Et^\bullet$ susceptibles d'alcoyler le système catalytique en absence de métal à l'aide du dispositif suivant :



Dans un tube de 200 mm de long et de 5 mm de diamètre, contenant des billes d'alumine à 3,85 % de rhénium et maintenu sous courant d'argon, on introduit goutte à goutte $PbMe_4$ ou $PbEt_4$; on règle les débits gazeux et liquide de façon à vaporiser la totalité du liquide introduit. On chauffe la zone comprise entre le point d'introduction du tétralkylplomb et l'alumine. Il se forme instantanément un miroir de plomb. Une fois introduite la totalité du composé, on maintient le chauffage quelques minutes puis on fait glisser le catalyseur dans un ballon dans lequel on ajoute ensuite le solvant et l'undécylénate de méthyle.

Pour des quantités de catalyseur et de réactifs correspondantes aux essais standards décrits dans la Partie Expérimentale, et pour 25 10^{-6} l de $PbEt_4$, on a obtenu les résultats suivants :

. absence de chauffage ($PbEt_4$ non décomposé) :

85 % d'undécylénate non converti
9 % de diester

. chauffage (miroir de plomb important) :

95 % d'ester non converti
4 % de diester

./.

Tableau 8

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Le co-catalyseur

Co-catalyseur	Diester %	Ester %	Remarques
Sans	0	100	catalyseur incolore
$SnMe_4$	35	55	Catalyseur marron
$SnEt_4$	32	51	id.
$SnBu_4$	40	54	id.
$Sn(octyl)_4$	23	71	id.
$SnBu_3Cl$	8	82	Catalyseur incolore
$SnBu_3COPh$	< 1	99	id.
$SnCl_4$	0	100	id.
$PbMe_4$	15	80	Catalyseur marron
$PbEt_4$	17	65	id.
SiH_2Ph_2	3,5	95	(a)
$SiMe_4$	0	100	-
$Fe(CO)_5$	0	100	(b)
CH_2N_2	0	100	(c)

Les conditions opératoires sont celles décrites dans la partie expérimentale. Quantité de co-catalyseur introduit : 10^{-5} l.
L'alumine est imprégnée à 3,85 % de rhénium, puis calcinée à 900°C.

(a) En présence d'un excès de SiH_2Ph_2, il y a disparition importante d'ester et apparition de nombreux composés détectés par CPV.

(b) Quantités introduites : 5,50 et 500 10^{-6} l.

(c) CH_2N_2 en solution dans l'éther

./.

Ces résultats permettent de penser que les radicaux libres sont responsables de la catalyse. Les meilleures conversions obtenues en absence de chauffage prouvent la meilleure efficacité de la présence du tétraalkylplomb qui permet probablement de régénérer in situ les espèces actives instables au fur et à mesure de leur destruction.

Les gaz formés lors de l'interaction des radicaux libres avec le rhénium ont la composition relative suivante :

pour $PbMe_4$:	méthane	53 %
	éthane	42 %
	propane	1 %
	butane	3 %
pour $PbEt_4$:	méthane	8 %
	éthane	38 %
	butane	53 %

Il n'y a donc probablement pas de participation des radicaux libres à la formation éventuelle de carbènes à la surface du catalyseur, métallocarbènes qui auraient dû conduire à des hydrocarbures insaturés tels que l'éthylène ou le butène-2.

En ce qui concerne l'effet quantitatif de $SnMe_4$ (tableau 9), il n'a pas été possible de détecter le seuil inférieur nécessaire à l'activité maximale, la plus petite quantité utilisée correspondant à un rapport molaire Sn/Re de 10^{-2}.

En résumé, cette étude a permis de montrer que la phase active responsable de la métathèse est probablement un aluminate de rhénium, hautement dispersé (agrégats de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres, moins de 10 atomes de rhénium), mais dont une faible proportion participe à la catalyse. La désactivation du catalyseur s'accompagne d'une diminution de l'accessibilité du rhénium, qui est restaurée par chauffage à température élevée.

./.

Tableau 9

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Influence de la quantité de $SnMe_4$

Vol. $SnMe_4$ 10^{-6} l	Sn / Re	Sn % (*)	Diester %	Ester %	Remarques
0	-	-	0	100	Catalyseur rose
5	10^{-2}	0,022	23	70	Catalyseur marron
50	10^{-1}	0,03	28	65	id.
500	1	0,025	28	62	id.

Les conditions opératoires sont celles décrites dans la partie expérimentale (les essais sont effectués en tube fermé, sous pression autogène d'éthylène).

Alumine à 3,8 % Re ; calcinée à 900°C

(*) dosé sur le catalyseur après réaction

./.

II - ETUDE DE QUELQUES PARAMETRES A CARACTERE CINETIQUE

II.1. PRESSION D'ETHYLENE

Les premiers essais ont été effectués en tube de Schlenk (10 cm^3) bouchés donc sous pression autogène d'éthylène, et on constate lors d'essais préliminaires que son élimination permet à la réaction d'évoluer (tableau 10). Ce résultat prouve qu'on a affaire à une réaction équilibrée.

Tableau 10

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Influence de la pression d'éthylène

Conditions opératoires particulières	% diester	% ester
Sous pression autogène d'éthylène	20	75
Sous balayage d'argon	40	50

Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la Partie Expérimentale.

Volume total du tube : 10 cm^3

Volume de la phase liquide : 3 cm^3

Catalyseur titrant 1,3 % de Re, calciné à 900°C.

./.

II.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION

Entre 20 et 60°C, la température n'influence pas de façon notable le taux de conversion limite en diester (tableau 11).

Tableau 11

Métathèse de l'undécylénate de méthyle
catalysée par le rhénium

Effet de la température de réaction

T°C de réaction	% diester	% ester
20	28	62
40	32	63
65	29	62

Le mode opératoire est celui décrit dans la Partie Expérimentale.

II.3. INFLUENCE DE L'AIR

Après activation thermique, le catalyseur est généralement conservé sous argon. Mais on constate qu'un séjour de 1 à 2 h à l'air ne modifie pas appréciablement l'activité du catalyseur. Un contact prolongé ($>$ 5 h) provoque cependant une perte très nette d'activité sans doute dûe à une hydratation de l'alumine.

Des essais de catalyse conduits à l'air libre se sont révélés positifs. Ceci est sans doute attribuable à la présence d'une phase liquide protégeant le catalyseur.

L'introduction d'oxygène dans le milieu réactionnel n'inhibe pas la métathèse ; ce qui confirme le rôle spécifique néfaste de l'humidité.

./.

II.4. CO-REACTIONS

La co-métathèse de l'oléate de méthyle avec l'éthylène pour former le décène-9-oate de méthyle a été décrite au cours de notre travail par MOL (1a) qui utilise le système rhénium - étain.

Nous avons repris cette réaction (tableau 12) et nous constatons la formation sélective des produits attendus de co-métathèse (décène-1 et décènoate de méthyle) et d'homométathèse (octadécène-9 et octadécène-9-dioate de méthyle).

Toutes choses égales par ailleurs, mais en remplaçant le tétraméthylétain par du tétraméthylplomb, on observe une conversion plus importante avec une bonne sélectivité en décèneoate de méthyle.

Nous avons voulu évaluer la réactivité avec l'éthylène d'une part des esters méthyliques d'huile de colza de type Primor (ne contenant pas d'acide érucique) et d'autre part des esters méthyliques d'huile de lin. Les compositions de ces huiles sont les suivantes :

	Huile de colza (Primor) %	Huile de lin %
$C_{16:0}$ (acide palmitique)	1	6
$C_{16:1}$ (acide palmitoléique)	0,6	
$C_{18:0}$ (acide stéarique)	1,5	2,8
$C_{18:1}$ (acide oléique)	60,3	18,3
$C_{18:2}$ (acide linoléique)	21	19,8
$C_{18:3}$ (acide linolénique)	9,2	52,6

On a suivi la réaction par disparition des esters méthyliques insaturés (tableau 13).; on a caractérisé par ailleurs les différents produits de réaction : décènoate de méthyle, butène-1 (issu de $C_{18:3}$) heptène-1 (issu de $C_{18:2}$), décène-1 ; mais on n'a pas pu caractériser la présence d'heptadiène, de décadiène ou de décatriène (éventuellement confondus avec les monooléfines correspondantes sur le chromatogramme).

./.

Tableau 12

Co-métathèse de l'oléate de méthyle avec l'éthylène
Effet du co-catalyseur

Produits de réaction % poids	Co-catalyseur	
	$SnMe_4$	$PbMe_4$
Oléate de méthyle non transformé	28,5	6,5
Décène-1	20	17
Décènoate de méthyle	20	40
Octadécène-9	14,5	29,5
Octadécène-9-dioate de méthyle	14	6,5

Catalyseur : 1 g d'alumine imprégnée à 3,85 % de Re, puis calcinée à 900°C.

Co-catalyseur : 10^{-5} mole
Heptane : 1 cm^3
Oléate de méthyle : 2 cm^3
Pression atmosphérique d'éthylène
Température ambiante
Conversion après 12 heures de réaction

./.

Tableau 13

Co-métathèse d'esters méthyliques insaturés avec l'éthylène

Réactif	Ethylène MPa	Durée de réaction	Conversion % $C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$
Esters d'huile de colza	0,1	5 heures	16		
		5 jours	65	81	100
id.	0,6	4 heures	40		
		4 jours	77	82	85
Esters d'huile de lin	1	3 heures	← 53 →		
		20 heures	52	77	89

Catalyseur : 20 g d'alumine imprégnée à 3,85 % de Re puis calcinée à 800°C

Co-catalyseur : $PbEt_4$: 0,2 g

Heptane : 50 g

Esters méthyliques : 50 g

Température ambiante

./.

On constate un effet favorable de la pression d'éthylène sur la conversion et de façon plus inattendue une réactivité des esters d'autant plus grande qu'ils sont plus insaturés.

Dans ce type de co-réaction, les alkylplomb se montrent des co-catalyseurs plus efficaces que les alkylétain (3).

./.

III - REUTILISATION DES CATALYSEURS

Le système catalytique se désactive. Si on additionne de l'undécylénate de méthyle dans le milieu réactionnel, alors que la conversion limite en diester est atteinte, on n'observe pas de formation nouvelle de diester et ceci même après nouvelle addition de solvant et de $SnMe_4$.

Cette perte d'activité du catalyseur après utilisation est difficile à interpréter, d'autant plus que l'on travaille à température ambiante et que l'on ne peut envisager la formation de coke comme dans le cas des systèmes utilisés à haute température.

Toutefois, cette perte d'activité dans le temps, est un phénomène presque toujours observé en catalyse hétérogène.

Etant donné le prix du système catalytique, il est intéressant d'envisager une régénération du système en vue de sa réutilisation.

On peut se demander s'il s'agit d'une désactivation due à un résidu organique fixé sur le système ou une désactivation due aux produits formés.

III.1. PAR LAVAGE AU PENTANE

Ici nous tentons de restituer l'activité du système catalytique par simple lavage au pentane, c'est-à-dire que nous éliminons du milieu les produits formés, sans toucher au système lui-même.

Pour cela, après réaction, on extrait la phase liquide, on lave les billes au pentane et on additionne de nouveau solvant (CCl_4), co-catalyseur, ester. Il y a formation de diester ; cette formation est faible et il faut plus longtemps pour atteindre l'équilibre. Dès la troisième utilisation, on observe une perte totale d'activité du système.

./.

Les résultats de cette étude sont donnés dans le graphe n°1. D'après ce graphe, la perte ne semble pas liée aux produits formés.

Ces graphes sont valables aussi bien pour Re_2O_7 / $SnMe_4$ que pour Re_2O_7 / $Pb(Et)_4$. C'est-à-dire que dans le cas du plomb, la perte d'activité est aussi rapide.

D'autres expériences montrent que la perte d'activité est aussi nette (**sinon** plus rapide) dans le cas d'un solvant non chloré ; dans le cas de l'heptane, on a observé les résultats suivants :

1ère utilisation : 32 % de diester formé après 12 h
2ème utilisation : 13 % " "
3ème utilisation : 1 % " "

III.2. PAR CALCINATION

Ici on cherche à recréer l'activité en éliminant par calcination d'éventuels résidus liés au support.

Après utilisation, le catalyseur est tiré sous vide, afin d'éliminer complètement le solvant et les produits de réaction (il redevient incolore), recalciné à 900°C puis on procède comme pour les essais précédents.

Les résultats sont donnés dans le tableau 14.

On constate une conservation de l'activité, après 5 recalcinations et 5 utilisations successives. Toutefois, si on n'additionne pas $SnMe_4$ et un solvant, on ne retrouve pas l'activité.

Un catalyseur uniquement tiré sous vide ne présente plus d'activité, même après nouvelle addition de solvant et de $SnMe_4$.

Après un séjour prolongé au contact de l'air, les billes redeviennent incolores, mais restent inactives. L'oxygène moléculaire qui est sans effet sur le cours de la réaction, ne prolonge pas non plus la durée de vie du catalyseur.

./.

Fig. 1.

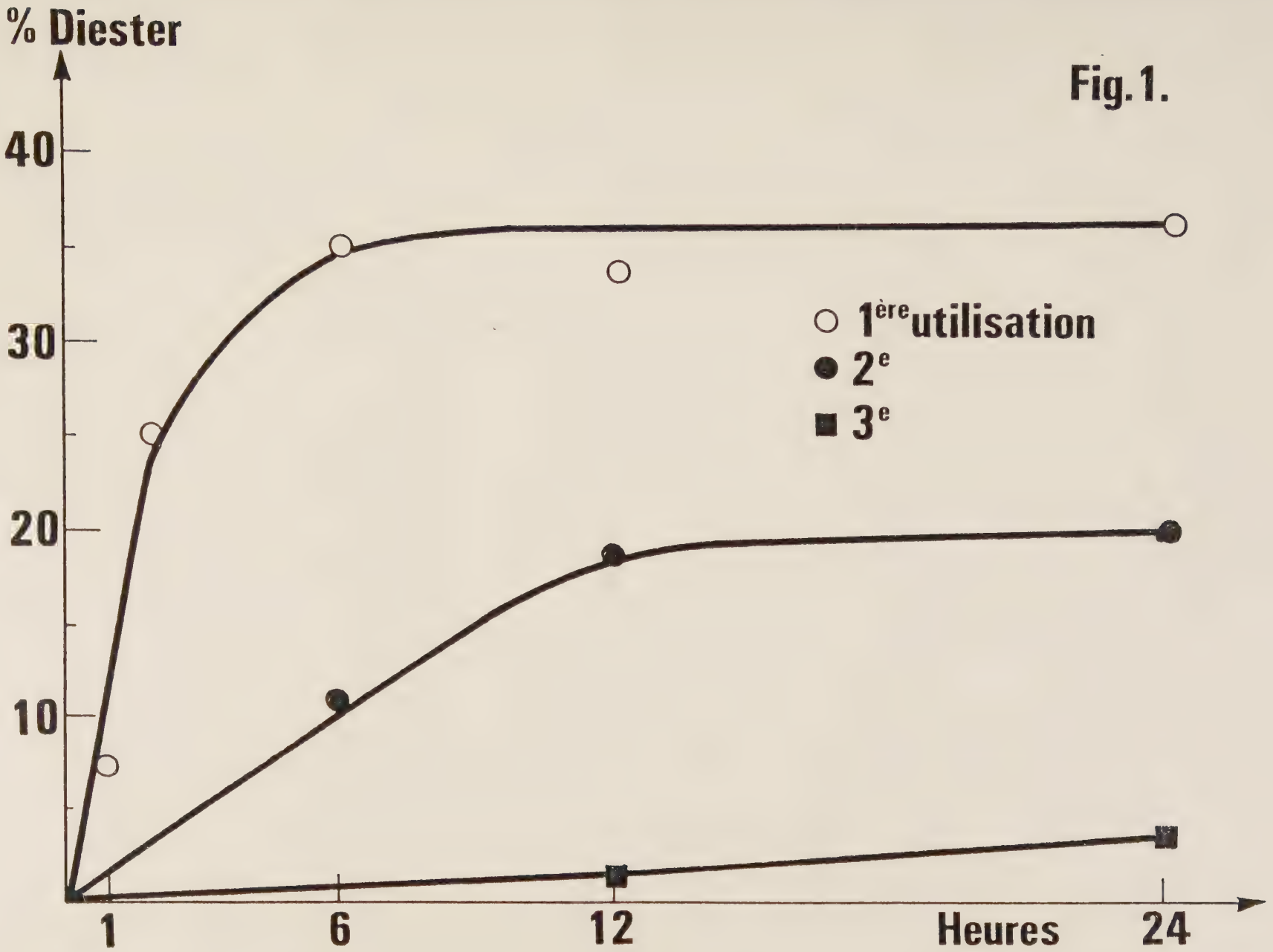


Tableau 14

Métathèse de l'undécylénate de méthyle catalysée par le rhénium

Réutilisation des catalyseurs par calcination

Utilisation	% Re	% diester	% ester
1	3,51	36	56
2	3,55	15	86
3	3,47	38	51
4	3,59	42	39
5	-	41	56

Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la partie expérimentale.

Le catalyseur est un catalyseur à 3,85 % de rhénium et calciné à 900°C.

./.

Après plusieurs calcinations et réactions, les billes deviennent toutes colorées (lors d'un essai, seule une partie des billes est colorée).

III.3. REUTILISATION DU CATALYSEUR DANS LE CAS D'UNE OLEFINE NON FONCTIONNELLE

L'étude précédente ayant été faite dans le cas d'une oléfine fonctionnelle, il est intéressant de voir si les phénomènes sont identiques pour une oléfine non fonctionnelle. On peut se demander en effet si la perte d'activité du système catalytique n'est pas liée à la présence sur le système d'un résidu fonctionnel.

Cette perte d'activité serait alors à rapprocher des faibles activités des catalyseurs dans le cas des oléfines fonctionnelles.

Nous choisissons l'octène-1 comme exemple d'oléfine non fonctionnelle que nous testons dans les mêmes conditions que l'undécylénate de méthyle (III.1.). Nous étudions également les phénomènes de désactivation en absence de co-catalyseur.

Comme dans le cas de l'oléfine fonctionnelle, on observe une perte d'activité lors de la réutilisation du catalyseur, et cette perte d'activité est plus nette en absence de $SnMe_4$.

Métathèse de l'octène-1

	En présence de $SnMe_4$		Sans $SnMe_4$	
	Tétradécène-7	Octène-1	Tétradécène-7	Octène-1
1ère utilisation	51	37	48	42
2ème utilisation	27	63	2	77
3ème utilisation	10	85	0	100
4ème utilisation	0	100	0	100

./.

III.4. ESSAIS EN CONTINU

La désactivation du catalyseur peut être suivie d'une façon plus précise dans des essais effectués en continu.

L'appareil est constitué par une colonne de verre de 1 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur dans laquelle on place 7 g d'alumine imprégnée de rhénium et traitée de la façon habituelle. On introduit ensuite de haut en bas les réactifs à débit constant.

Dans un premier essai, on élue d'abord une solution de CCl_4 contenant $SnMe_4$, puis de l'undécylénate de méthyle pur (5 cm^3/h). L'évolution de la teneur en diester dans l'éluat est donnée sur la figure 2.

Dans un second essai, après activation du catalyseur par $SnMe_4$, on élue l'undécylénate de méthyle sous la forme d'une solution dans CCl_4 (solution 1:1 en volume) au débit de 5 cm^3/h. L'évolution de la teneur en diester est donnée sur la figure 3.

L'allure des 2 courbes est assez différente ; le fait d'opérer en dilution prolonge le niveau d'activité du catalyseur, ce qui permet une productivité pratiquement doublée.

Dans un troisième essai, on introduit une solution contenant à la fois l'undécylénate de méthyle et le $SnMe_4$ (figure 4). L'introduction simultanée de l'activateur et du réactif n'améliore en rien, bien au contraire, la stabilité du catalyseur.

Dans les essais précédents, les conversions sont probablement limitées par des processus diffusionnels en raison du mauvais contact qui s'établit entre la phase solide et la phase liquide descendante, dû au dégagement de l'éthylène gazeux.

D'une façon analogue, on a suivi l'évolution de la métathèse du propylène en éthylène et butène-2, à pression atmosphérique et sur le même catalyseur. Pour maintenir le catalyseur en contact aussi parfait que possible avec la phase gazeuse et la phase liquide, on opère de la façon suivante : on place dans un ballon muni d'un barreau aimanté 6 g de catalyseur, CCl_4 et $SnMe_4$; au travers de cette suspension agitée on fait passer un courant de propylène à débit constant. On détermine l'activité du catalyseur par le dosage du butène-2 dans le gaz de sortie. Les résultats sont donnés sur la figure 5. La chute d'activité est plus lente que dans le cas de l'undécylénate de méthyle.

./.

En résumé, la désactivation du catalyseur qui ne semble pas liée à la présence ou non de groupements esters dans le milieu, est liée à la présence d'une oléfine et est d'autant plus importante que sa concentration est plus élevée.

./.

Fig.2.

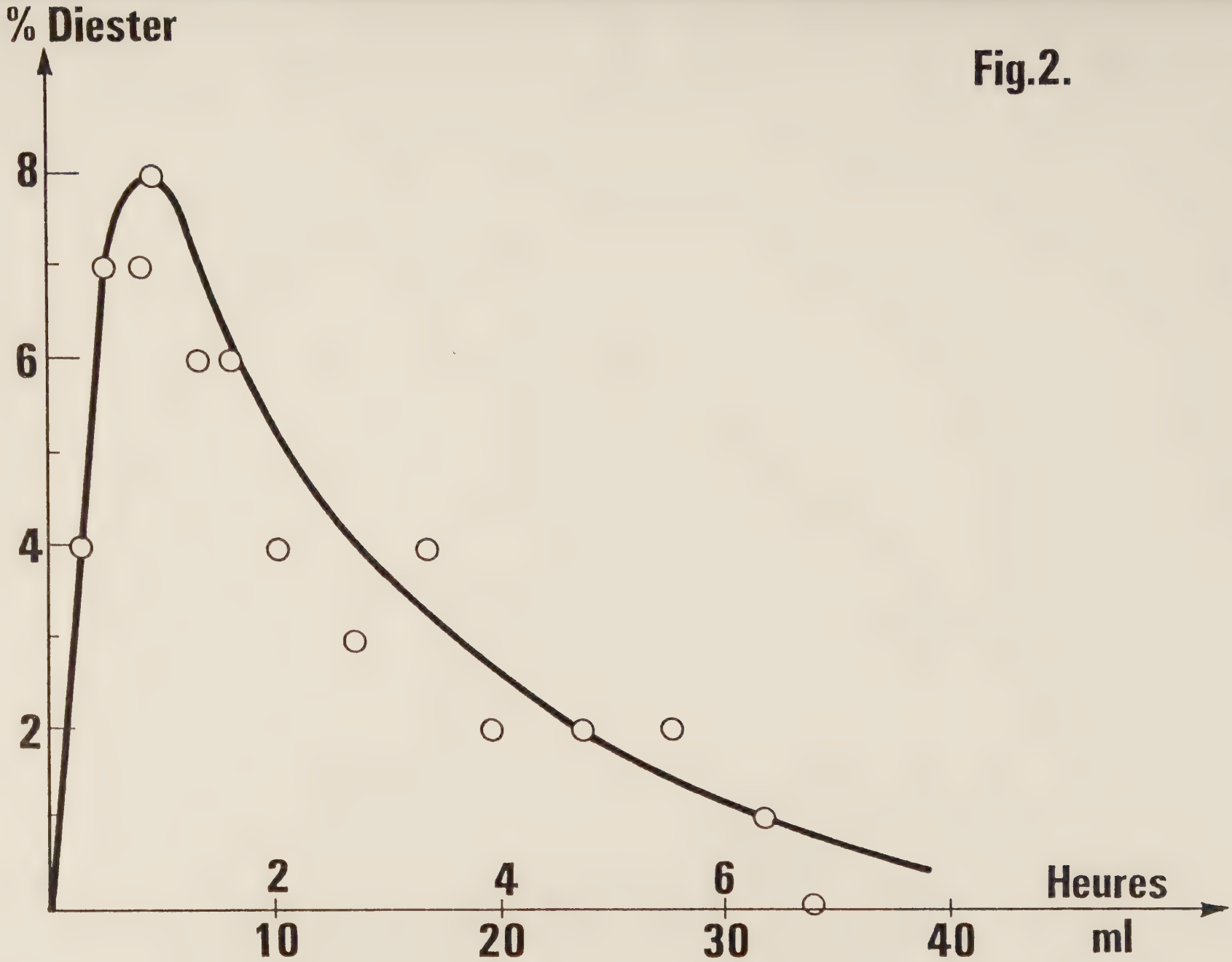


Fig.3.

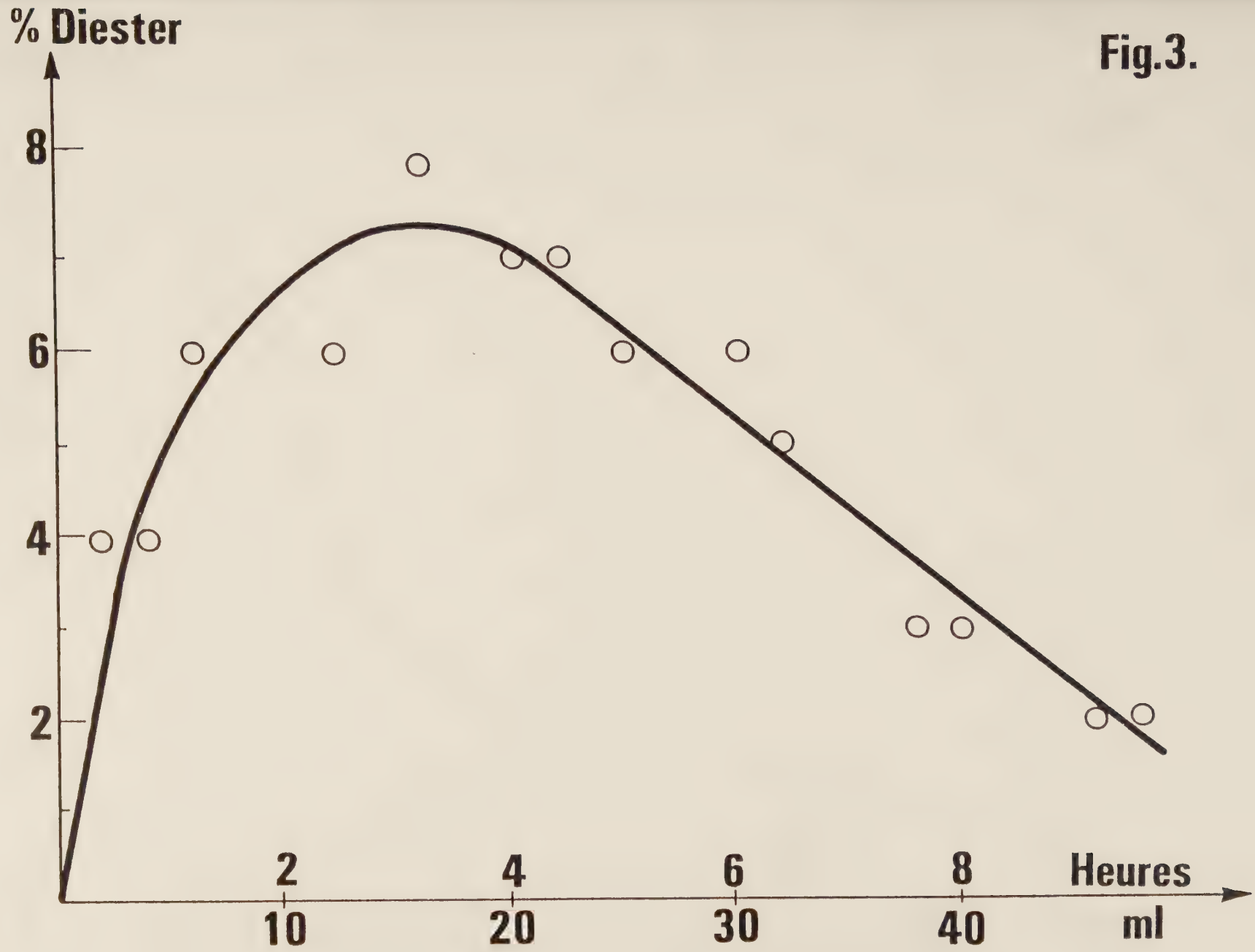


Fig.4.

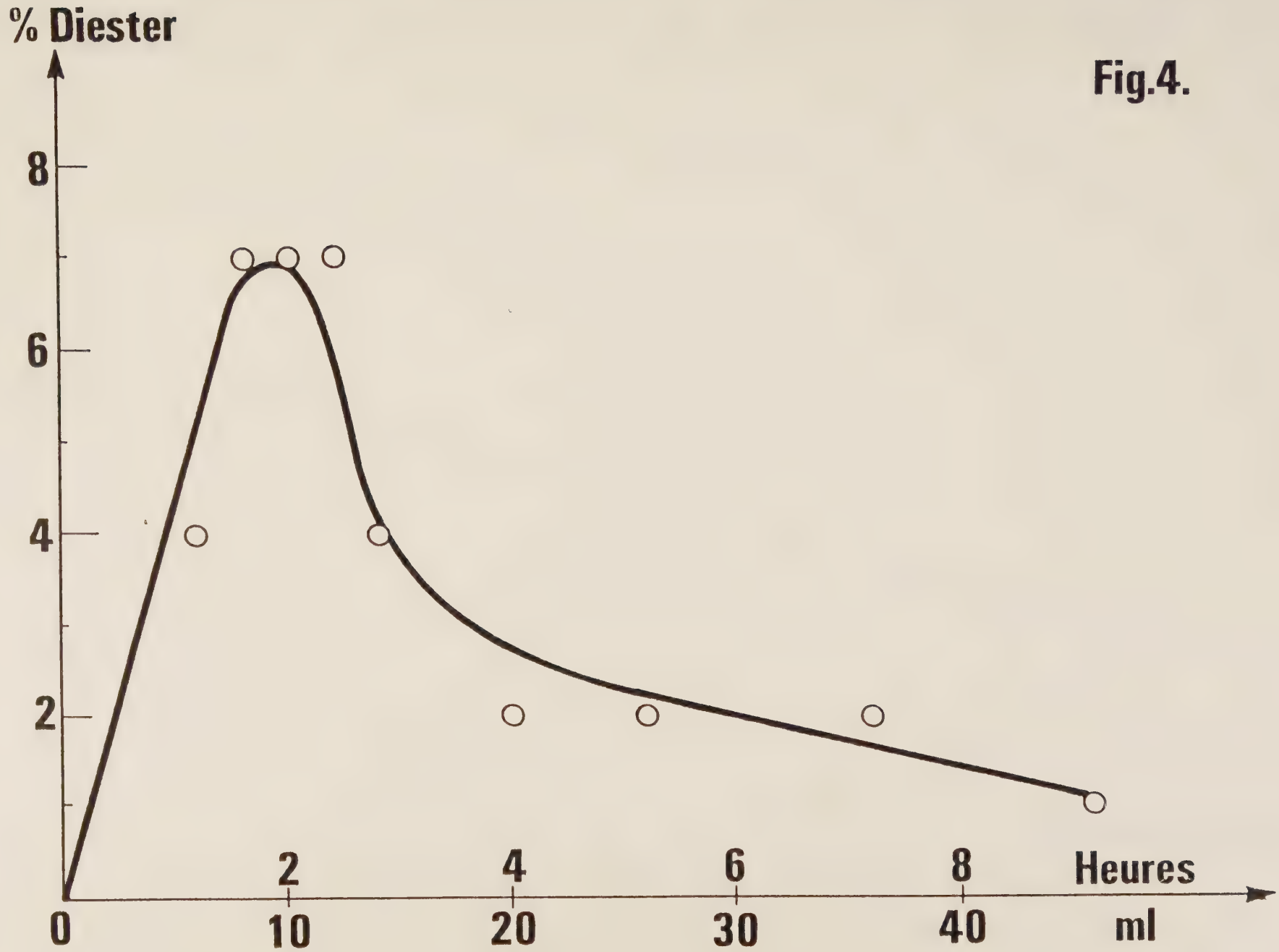
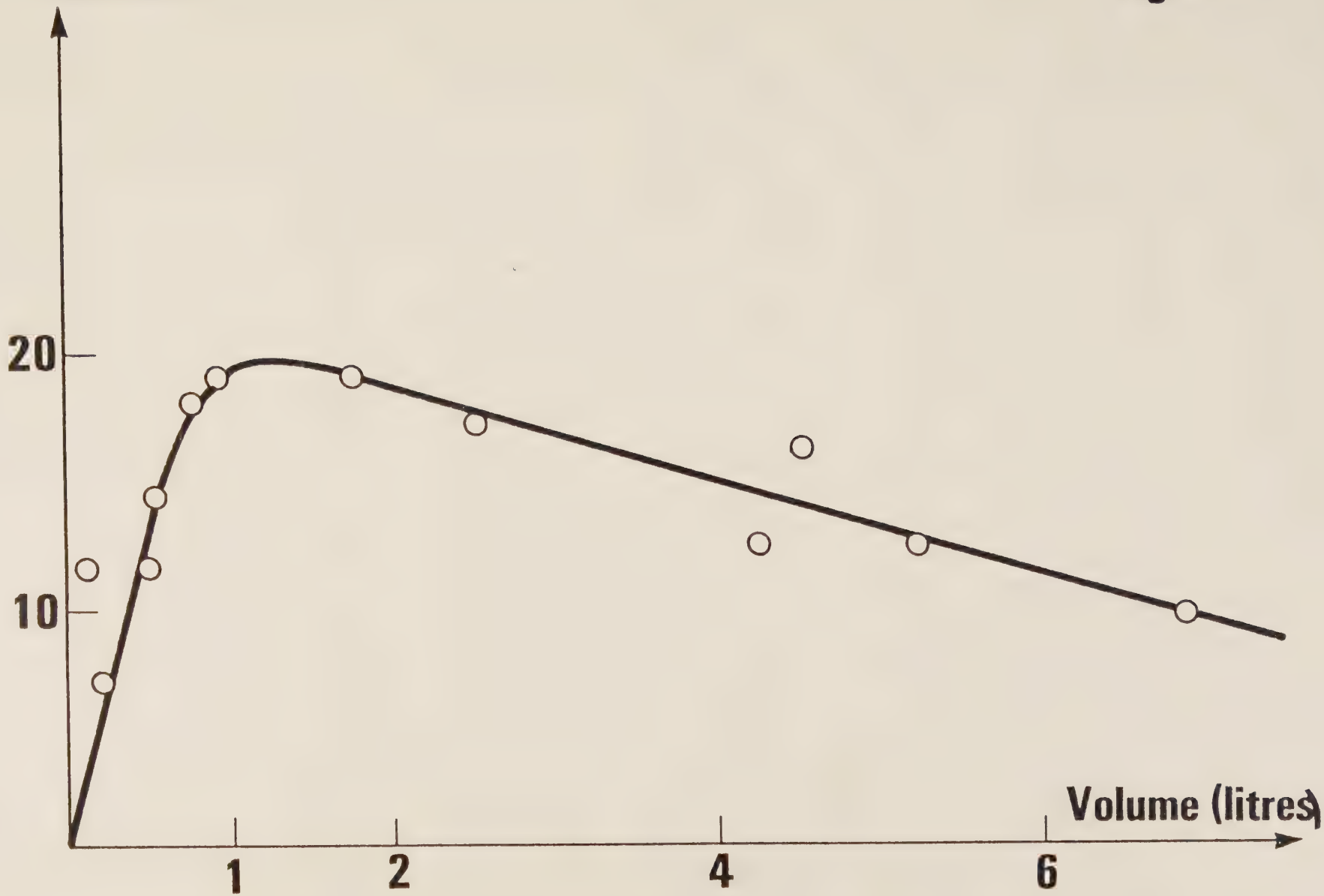


Fig.5.



IV - CONCLUSION

La formation d'un catalyseur de métathèse à base de rhénium, actif vis-àvis des oléfines fonctionnelles, est liée, pour une très large part, à la présence d'alumine avec laquelle le rhénium établit une combinaison (aluminate de rhénium ?) d'autant plus aisément que le degré d'organisation de l'alumine est plus faible (alumine δ ou silice-alumine contenant de l'alumine δ). Le rhénium est, en partie tout au moins, à l'état de petits agrégats (quelques dizaines d'atomes).

L'activité du catalyseur ne s'obtient qu'après une activation à température élevée (900°C) qui a pour objet en partie d'éliminer l'eau d'hydratation et en partie d'accroître l'accessibilité des atomes de rhénium.

La formation de l'espèce active proprement dite, qui se fait généralement par action spontanée d'une oléfine sur les espèces du rhénium combiné, est inhibée par la présence de fonctions esters, et nécessite dans ce cas l'action préalable d'un agent alcoylant tel que les alcoylétain ou les alcoylplomb. On a mis en évidence l'action particulièrement active des alcoylplomb dans le cas de la co-métathèse de l'éthylène avec les esters gras insaturés.

La double liaison oléfinique exerce vis-à-vis du catalyseur une action désactivante qui est d'ordre supérieur à celle de la réaction de métathèse elle-même (effet bénéfique de la dilution sur la stabilité). La seule méthode de régénération consiste en une calcination en atmosphère inerte et a probablement pour effet de redisperser les espèces rhénium. Le catalyseur ainsi régénéré peut être utilisé un très grand nombre de fois.

Enfin, il faut souligner la très grande sélectivité du catalyseur, en particulier l'absence de toute activité isomérisante, aucun sous-produit n'ayant jamais été détecté à la fin de toutes les réactions étudiées.

./.

V - PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. IMPREGNATION

Un catalyseur au rhénium est préparé par imprégnation à sec de billes d'alumine γ (180 m^2/g), par une solution aqueuse de perrhénate d'ammonium suivie d'un séchage à 140°C pendant plusieurs heures.

- On détermine le volume poreux des billes d'alumine 0,42 cm^2/g Al_2O_3

  Pour cela on pèse 10 g d'alumine, que l'on imbibe d'eau distillée. On filtre et on fait sécher les billes. On pèse de nouveau, d'où la masse d'eau retenue.

- On calcule la masse de perrhénate d'ammonium à utiliser pour une imprégnation donnée en Re et pour une masse d'alumine à imprégner.

  Exemple : imprégnation à α de Re de x g d'Al_2O_3

  Soient x g d'alumine
  y g de Re

  $$\alpha = \frac{y \cdot 100}{(x + y)} \Rightarrow y = \frac{\alpha\, x}{100 - \alpha}$$

  d'où la masse z de perrhénate

  $$z = y \cdot \frac{268}{186} = \frac{268}{186} \cdot \frac{\alpha\, x}{100 - \alpha}$$

- On détermine le volume d'eau à utiliser pour imprégner les billes d'alumine, soit : x . 0,42 cm^3.

- On dissout le perrhénate à chaud dans l'eau, puis on verse cette solution sur les billes d'alumine, tout en agitant violemment.

- On chauffe jusqu'à déshydratation totale.

./.

V.2. ACTIVATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

L'activation se fait par calcination à température élevée (de 400°C à 950°C suivant les essais).

- 5 heures sous courant d'air sec

- 1 heure sous courant d'azote sec

Les débits gazeux sont mesurés grâce à un débit mètre.

Après calcination, le système catalytique est stocké sous atmosphère d'argon.

On dose le rhénium effectivement fixé sur les billes d'alumine par fluorescence X.

On mesure l'accessibilité du rhénium par chimisorption : le rhénium est réduit à l'état métallique par calcination à 500°C sous courant de H_2. Après balayage de CO et sachant qu'il y a absorption d'une mole de CO par atome de Re, on peut déduire l'accessibilité du rhénium.

V.3. ESSAI DE DISMUTATION

On décrit ici un essai de dismutation selon la méthode proposée par BOELHOUWER (2) :

- 1 g d'alumine activée (dans le cas d'une imprégnation à 20 % en Re : 10^{-3} moles de Re) ;

- 1 cm^3 de CCl_4 (10^{-2} moles)

- 5.10^{-6} l de $SnMe_4$ ($\simeq 5.10^{-5}$ moles)

- 2 cm^3 d'undécylénate de méthyle (10^{-2} moles)

d'où un rapport ester/Re voisin de 10, du même ordre de grandeur que ceux de la catalyse homogène et un rapport Sn/Re $\simeq 5.10^{-2}$.

./.

On suit l'avancement de la réaction par chromatographie de la phase gazeuse (formation d'éthylène).

On calcule le taux de conversion en diester par chromatographie de la phase liquide (étalon interne : myristate de méthyle).

Les rendements sont calculés lorsque le taux de conversion en diester n'évolue plus.

Dans les conditions opératoires décrites par la littérature on obtient après 6 heures, 20 à 30 % de diester.

V.4. PREPARATION D'UN CATALYSEUR DEPOSE SUR SiO_2

* Préparation de la silice

- traitement à l'acide nitrique concentré (élimination des ions Na^+ sur les billes de SiO_2) ;
- lavage à l'eau ;
- séchage sous vide (2 heures à $\theta \simeq 120°C$) ;
- calcination à 500°C sous courant d'air, plusieurs heures.

* Préparation du catalyseur

On procède par imprégnation à sec comme dans le cas des billes d'Al_2O_3.

* Essai

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans le § V.3.

./.

VI - BIBLIOGRAPHIE

(1) a) E. VERKUIJLEN, F. KAPTEIJN, J.C. MOL, C. BOELHOUWER
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 198, 1977

b) J.C. MOL, E.F.G. WOERLE
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 330, 1979

c) R.H.A. BOSMA, F. VAN DEN AARDWEG, J.C. MOL
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1132, 1981

(2) PANETH, HOFEDITZ
Chem. Ber., 62, 1335 (1929)

(3) Brigitte CHEVALIER-SEITE et al.
Brevet d'invention n° 82.03318